

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Yuki MIZUKAWA et al.)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: March 8, 2001)	
)	
For: COLORING COMPOSITION, INK-JET)	
INK, AND INK JET RECORDING)	
METHOD)	
)	
)	

03/08/01
09/800572
J-600 U.S. PRO

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-087538

Filed: March 27, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: March 8, 2001

By:

Platon N. Mandros
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-087538

出 願 人
Applicant(s):

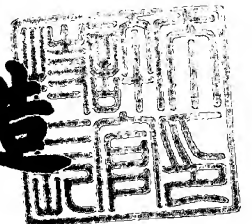
富士写真フイルム株式会社



2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3101221

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00199

【提出日】 平成12年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 水川 裕樹

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 木村 桂三

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

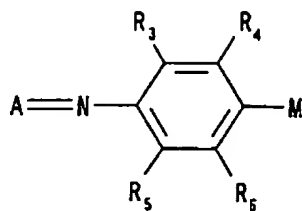
【発明の名称】 着色組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（I）で表される油溶性染料を含むことを特徴とする着色組成物。

【化 1】

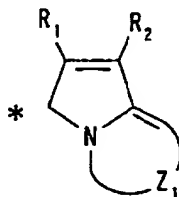
一般式（I）



前記一般式（I）において、Aは、下記一般式（II）で示される基を表す。R₃、R₄、R₅及びR₆は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Mは、-OY基又は-N（R₇）（R₈）を表す。Yは、水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表す。R₇及びR₈は、各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。R₇とR₈とが互いに結合して環を形成してもよく、R₄とR₇と、及び／又はR₆とR₈とが互いに結合して環を形成してもよく、R₃とR₄と、及び／又はR₅とR₆とが互いに結合して環を形成してもよい。

【化 2】

一般式（II）



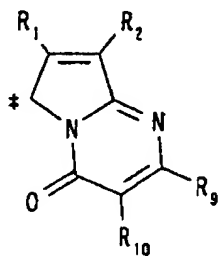
前記一般式（II）において、R₁は、水素原子又は置換基を表す。R₂は、置換

基を表す。 Z_1 は、含窒素 6 員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

【請求項 2】 前記一般式 (I) における A が下記一般式 (III) 又は一般式 (IV) で表される基である請求項 1 に記載の着色組成物。

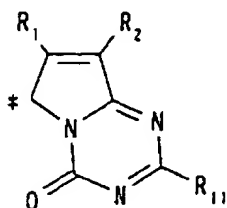
【化 3】

一般式 (III)



【化 4】

一般式 (IV)



前記一般式 (III) 及び一般式 (IV) において、 R_1 は、水素原子又は置換基を表す。 R_2 は、置換基を表す。 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

【請求項 3】 前記一般式 (I) で表される油溶性染料が水性媒体中に分散されてなる請求項 1 又は 2 に記載の着色組成物。

【請求項 4】 沸点が 150°C 以上であり、かつ 25°C における比誘電率が $3 \sim 12$ である高沸点有機溶媒に溶解した前記一般式 (I) で表される油溶性染料を、水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む請求項 3 に記載の着色組成物。

【請求項 5】 前記一般式 (I) で表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む請求項 3 に記載の着色

組成物。

【請求項 6】 着色微粒子分散物が、高沸点有機溶媒を含む請求項 5 に記載の着色組成物。

【請求項 7】 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる請求項 5 又は 6 に記載の着色組成物。

【請求項 8】 インク組成物に用いられる請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の着色組成物。

【請求項 9】 請求項 1 から 8 までのいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の構造からなる油溶性染料を含有する油溶性ポリマーを含む水系の着色微粒子分散物又は高沸点有機溶媒を含む染料分散物を含有する着色組成物、該着色組成物を含有するインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

更に詳しくは、色再現性が良く、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な油溶性ポリマーを含む着色微粒子分散物及び高沸点有機溶媒を含む染料分散物を含有する着色組成物、サーマル、圧電、電解又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油溶性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取り扱い性、臭気性、安全性等の点で水

性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【 0 0 0 3 】

水性インクに水溶性インクを用いるのは、インクの製造が容易、保存安定性に優れる、色調が良好で色濃度が高いという利点があるからである。しかし、一方で水溶性染料は耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じ著しく印字品質が低下したり耐光性が悪いといった問題がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、前記の問題を解決する目的で、顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭 5 6 - 1 5 7 4 6 8 号、特開平 4 - 1 8 4 6 8 号、同 1 0 - 1 1 0 1 2 6 号、同 1 0 - 1 9 5 3 5 5 号等の各公報において提案されている。

しかし、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言い難く、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題点がある。又、これらの水性インクの場合、一般に色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【 0 0 0 5 】

一方、特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号、特開平 6 - 3 4 0 8 3 5、同 7 - 2 6 8 2 5 4 号、同 7 - 2 6 8 2 5 7 号、同 7 - 2 6 8 2 6 0 号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。

しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でないといった問題がある。

【 0 0 0 6 】

又、特開平 1 1 - 2 8 6 6 3 7 号には、シアン染料として、フェノール系、ナフトール系、及びピロロトリアゾール系のアゾメチン染料を用いたインクジェット用インクが開示されているが、これらも又、それぞれに光堅牢性、熱堅牢性、色再現性、染料分散物の分散安定性等の改良が望まれている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来のインクにおける欠点を解消し、耐水性、耐光性、保存安定性、色再現性、記録濃度、記録画質等に優れ、紙依存性なく記録し得る着色組成物、該着色組成物を含むインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

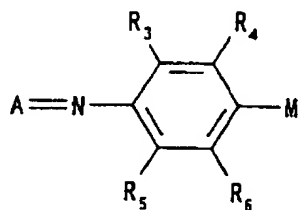
本発明の前記課題は、下記手段により達成された。即ち、

< 1 > 下記一般式 (I) で表される染料を含むことを特徴とする着色組成物である。

【 0 0 0 9 】

【化 5】

一般式 (I)



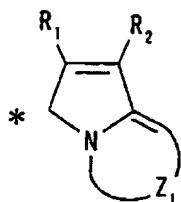
【 0 0 1 0 】

前記一般式 (I) において、Aは、下記一般式 (II) で示される基を表わす。
 R₃、R₄、R₅及びR₆は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Mは、-OY基又は-N(R₇)(R₈)を表す。Yは、水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表す。R₇及びR₈は、各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。R₇とR₈とが互いに結合して環を形成してもよく、R₄とR₇と、及び／又は、R₆とR₈とが互いに結合して環を形成してもよく、R₃とR₄と、及び／又は、R₅とR₆とが互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 1 1 】

【化 6】

一般式 (II)



【 0 0 1 2 】

前記一般式 (II) において、 R_1 は、水素原子又は置換基を表す。 R_2 は、置換基を表す。 Z_1 は、含窒素 6 員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

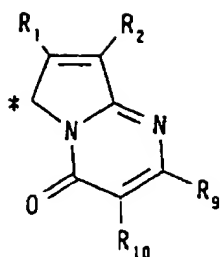
【 0 0 1 3 】

< 2 > 前記一般式 (I) における A が下記一般式 (III) 又は一般式 (IV) で表される基である前記 < 1 > に記載の着色組成物である。

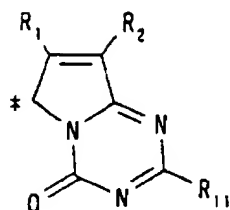
【 0 0 1 4 】

【化 7】

一般式 (III)



一般式 (IV)



【0015】

前記一般式 (III) 又は一般式 (IV) において、 R_1 は、水素原子又は置換基を表す。 R_2 は、置換基を表す。 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

【0016】

<3> 前記一般式 (I) で表される油溶性染料が水性媒体中に分散されてなる前記<1>又は<2>に記載の着色組成物である。

【0017】

<4> 沸点が 150°C 以上であり、かつ 25°C における比誘電率が $3 \sim 12$ である高沸点有機溶媒に溶解した前記一般式 (I) で表される油溶性染料を、水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む前記<3>に記載の着色組成物である。

【0018】

<5> 前記一般式 (I) で表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着

色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む前記< 3 >に記載の着色組成物である。

【 0 0 1 9 】

< 6 > 着色微粒子分散物が、高沸点有機溶媒を含む前記< 5 >に記載の着色組成物である。

【 0 0 2 0 】

< 7 > 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる前記< 5 >又は< 6 >に記載の着色組成物である。

【 0 0 2 1 】

< 8 > インク組成物に用いられる前記< 1 >から< 7 >までのいずれかに記載の着色組成物である。

【 0 0 2 2 】

< 9 > 前記< 1 >から< 8 >までのいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インクである。

【 0 0 2 3 】

< 1 0 > 前記< 9 >に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の着色組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について詳しく説明する。

(着色組成物)

まず、本発明の着色組成物は、前記一般式 (I) で表される油溶性染料を含有してなる。以下、前記一般式 (I) で表される油溶性染料について説明する。

【 0 0 2 5 】

ー前記一般式 (I) で表される油溶性染料ー

前記一般式 (I) において、Aは前記一般式 (II) で表される基を表す。

前記一般式 (II) において、R₁は水素原子又は置換基を表し、詳しくは、水素原子、ハロゲン原子 (例えば、フッ素、塩素、臭素等)、アルキル基 (好まし

くは炭素数 1～48、より好ましくは 1～30 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イソプロピル、2-エチルヘキシル、*t*-ブチル、1-アダマンチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ノルボルニル等)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2～48、より好ましくは 2～30 のアルケニル基で、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル等)、アリール基(好ましくは炭素数 6～48、より好ましくは 6～30 のアリール基で、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル等)、

【0026】

ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 から 32、より好ましくは 1～18 の、5 から 8 員環のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル、4-ピリジル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-2-イル等)、シアノ基、シリル基(好ましくは炭素数 3～36、より好ましくは 3～24 のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トシブチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、*t*-ヘキシルジメチルシリル等)、ヒドロキシ基、ニトロ基、

【0027】

アルコキシ基(好ましくは炭素数 1～48、より好ましくは 1～30 のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、1-ブトキシ、2-ブトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、ドデシルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6～48、より好ましくは 6～30 のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-ナフトキシ等)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数 1～48、より好ましくは 1～30 のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-フリルオキシ等)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数 1～38、より好ましくは 3～24 のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシ等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2～48、より好ましくは 2～38 のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキ

シ、ドデカノイルオキシ等)、

【0028】

アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2~48、より好ましくは 2~38 のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等)、アリーロキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 7~48、より好ましくは 7~38 のアリーロキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ等)、カルバモイルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~48、より好ましくは 1~30 のカルバモイルオキシ基で、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-ブチルカルバモイルオキシ等)、スルファモイルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~48、より好ましくは 1~30 のスルファモイルオキシ基で、例えば、N, N-ジエチルスルファモイルオキシ、N-プロピルスルファモイルオキシ等)、

【0029】

アルキルスルホニルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~48、より好ましくは 1~30 のアルキルスルホニルオキシ基で、例えば、メチルスルホニルオキシ、ヘキサデシルスルホニルオキシ、シクロヘキシルスルホニルオキシ等)、アリールスルホニルオキシ (好ましくは炭素数 6~48、より好ましくは 6~30 のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ等)、カルボキシル基、アシル基 (好ましくは炭素数 1~48、より好ましくは 1~30 のアシル基で、例えば、ホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル、テトラデカノイル、シクロヘキシルカルボニル等)、

【0030】

アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2~48、より好ましくは 2~38 のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル等)、アリーロキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 7~48、より好ましくは 7~30 のアリーロキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基 (好ましくは炭素数 1~48、より好ましくは 1~38 のカルバモイ

ル基で、例えば、カルバモイル、N，N－ジブチルカルバモイル、N－エチル－N－オクチルカルバモイル、N－プロピルカルバモイル、N，N－ジシクロヘキシルカルバモイル等）、アミノ基（好ましくは炭素数48以下、より好ましくは30以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ、N，N－ジオクチルアミノ、テトラデシルアミノ、オクタデシルアミノ、シクロヘキシルアミノ等）、アニリノ基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～30のアニリノ基で、例えば、アニリノ、N－メチルアニリノ等）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のヘテロ環アミノ基で、例えば、4－ピリジルアミノ等）、カルボンアミド基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～38のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド等）、カルバモイルアミノ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のカルバモイルアミノ基で、例えば、ウレイド、N，N－ジメチルウレイド、N－フェニルウレイド等）、イミド基（好ましくは炭素数48以下、より好ましくは30以下のイミド基で、例えば、N－スクシンイミド、N－フタルイミド、ヘキサデセニルコハク酸イミド等）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～30のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t－ブトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ等）、

【0031】

アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～48、より好ましくは7～30のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、シクロヘキシルスルホニルアミノ等）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のスルファモイルアミノ基で、例えば、N，N－ジプロピルスルファモイルアミノ、N－エチル－N－ドデシルスルファモイルアミノ等）、アゾ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のアゾ

基で、例えば、フェニルアゾ等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは1~38のアルキルチオ基で、例えば、エチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは6~38のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ等)、

【0032】

ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは1~30のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオ、1-フェニルテトラゾリルチオ等)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは1~30のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル等)、アリールスルフィニル(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは6~30のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル等)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは1~38のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは6~38のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数48以下、より好ましくは30以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル等)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは1~30のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル等)、ホスフィノイルアミノ基(例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基等)などが挙げられる。

【0033】

これらの置換基は、更に置換が可能な場合には、更に上記で説明した置換基を有していてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0034】

前記一般式(II)において、 R_2 は置換基を表し、 R_2 の置換基は、前記 R_1 の

置換基で説明した基と同じ意味の基を表す。 R_2 の置換基は、更に置換が可能な場合には、更に R_1 で説明した置換基を有していてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なっている場合もある。

【 0 0 3 5 】

前記一般式 (II) において、 Z_1 は、含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【 0 0 3 6 】

前記一般式 (II) において、 $*$ は、結合位置を表す。

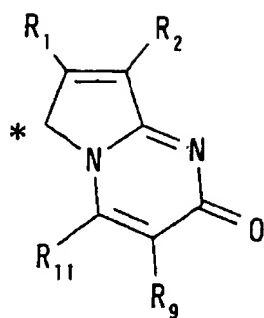
【 0 0 3 7 】

前記一般式 (II) で表される基は、前記一般式 (III)、一般式 (IV) 及び下記一般式 (V) ～一般式 (XX) で表される基のいずれかであるのが好ましい。

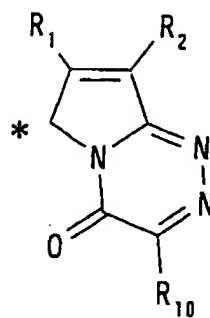
【 0 0 3 8 】

【化 8】

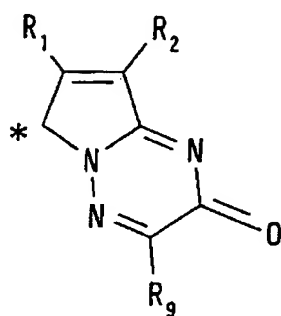
一般式 (V)



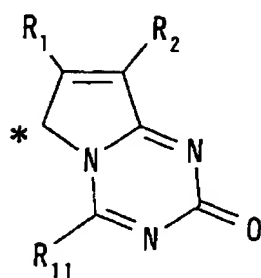
一般式 (VI)



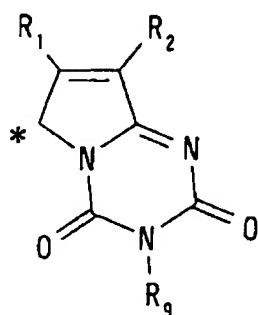
一般式 (VII)



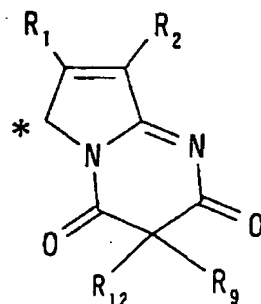
一般式 (VIII)



一般式 (IX)



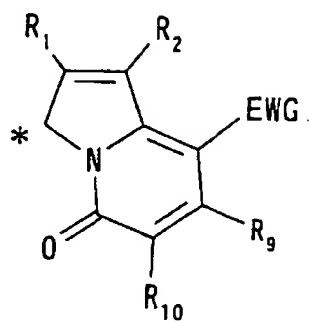
一般式 (X)



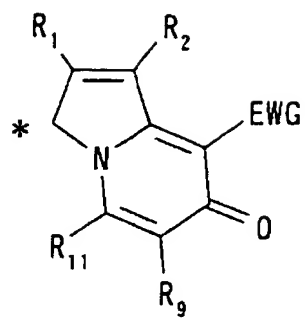
【0039】

【化9】

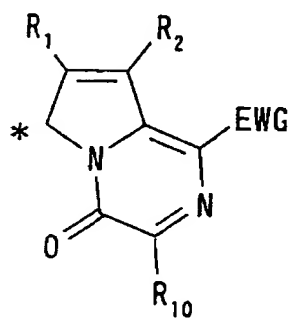
一般式 (X I)



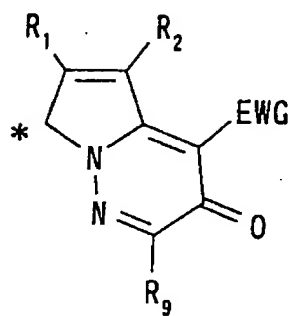
一般式 (X II)



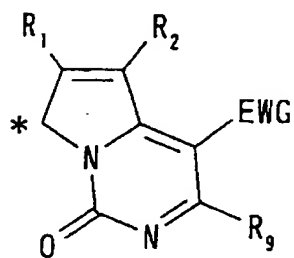
一般式 (X III)



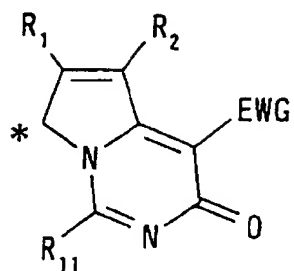
一般式 (X IV)



一般式 (X V)



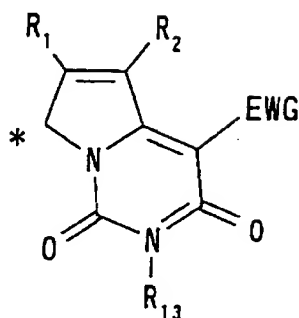
一般式 (X VI)



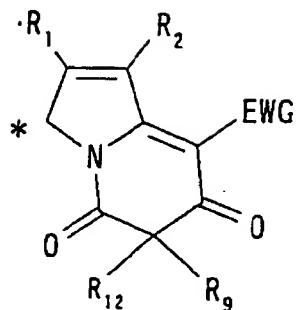
【0040】

【化 1 0】

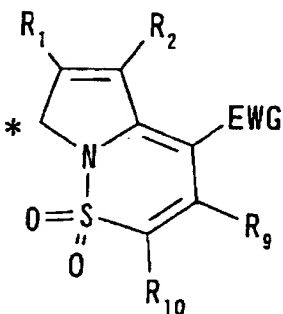
一般式 (XVII)



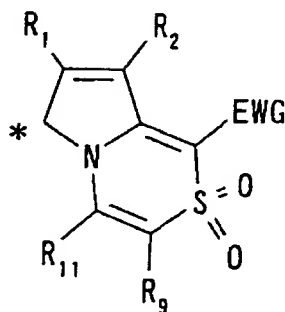
一般式 (XVIII)



一般式 (XIX)



一般式 (XX)



【0 0 4 1】

前記一般式 (III) ～一般式 (XX) において、 R_1 及び R_2 は、一般式 (II) におけるものと同義である。

前記一般式 (III) ～一般式 (XX) において、 $R_9 \sim R_{13}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。 $R_9 \sim R_{13}$ の置換基は、前記の R_1 の置換基で説明した基と同じ意味の基を表わし、 $R_9 \sim R_{13}$ の置換基が、更に置換可能な基である場合には、 R_1 で説明した置換基で置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0 0 4 2】

前記一般式 (III) ～一般式 (XX) において、EWG は、ハメットの置換基定数

σ_p 値が 0.35 以上の電子吸引性基を表す。

ここで、ハメットの置換基定数について説明すると、ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために、1935年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。

ハメット則により求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値が有り、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができる。例えば、J. A. Dean 編、「Lange Handbook of Chemistry」第12版、1979年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年 (南光堂) に詳しい。

本発明においてはハメットの置換基定数 σ_p 値に限定して説明するが、これは上記の成書で見出せる文献既知の値がある置換基にのみ限定されるといった意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。

【0043】

σ_p 値が0.35以上の電子吸引性基としては、シアノ基 (σ_p 値: 0.66)、ニトロ基 (0.78)、カルボキシル基 (0.45)、パーフロロアルキル基 (例えば、トリフロロメチル基 (0.54) 等)、アシル基 (例えば、アセチル (0.50)、ベンゾイル (0.43)、ホルミル (0.42) 等)、スルホニル基 (例えば、トリフロロメタンスルホニル (0.92)、メタンスルホニル (0.72)、ベンゼンスルホニル (0.70) 等)、スルフィニル基 (例えば、メタンスルフィニル (0.49) 等)、カルバモイル基 (例えば、カルバモイル (0.36)、メチルカルバモイル (0.36) 等)、アルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル (0.45) 等)、複素環残基 (例えば、ピラゾリル (0.37)、1-テトラゾリル (0.50) 等)、アルキルスルホニルオキシ基 (例えば、メタンスルホニルオキシ (0.36) 等)、ホスホリル基 (例えば、メトキシホスホリル (0.60) 等)、スルファモイル基 (0.57)、などが挙げられる。

【0044】

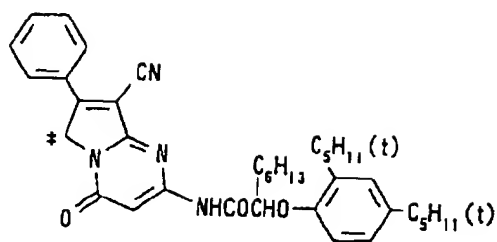
前記一般式 (III) 及び一般式 (IV) で表される基の具体例 (III-1～30、

IV- 1 ～ 3 0) を以下に示すが、本発明はこれらによって、何ら限定されるわけではない。

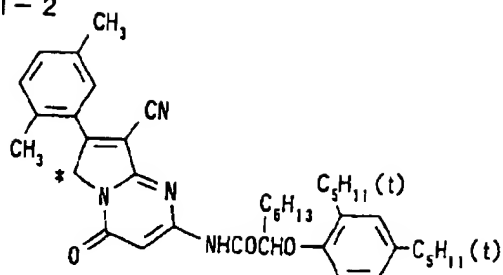
【 0 0 4 5 】

【化 1 1】

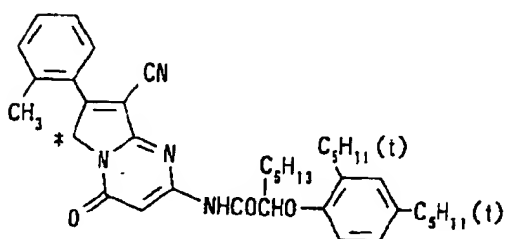
III - 1



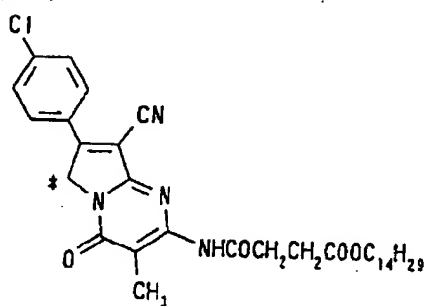
III - 2



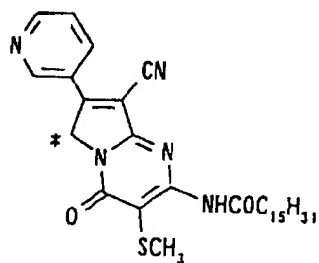
III - 3



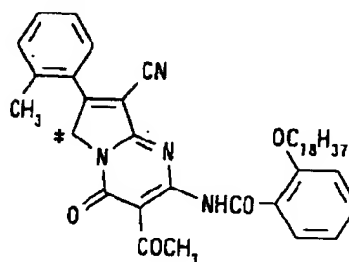
III - 4



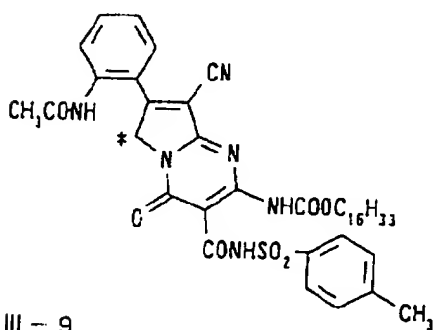
III - 5



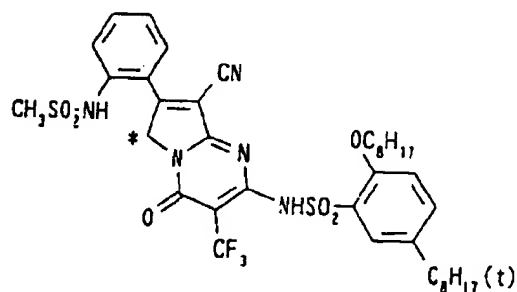
III - 6



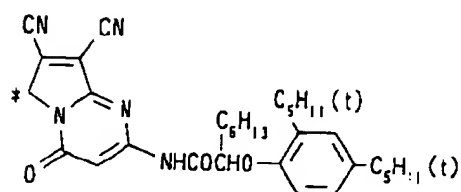
III - 7



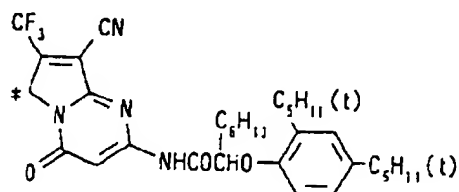
III - 8



III - 9



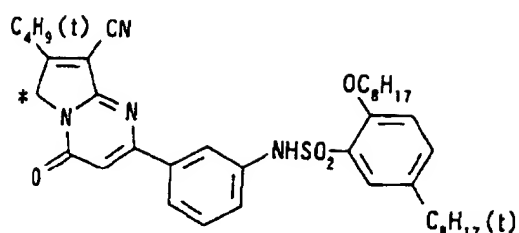
III - 10



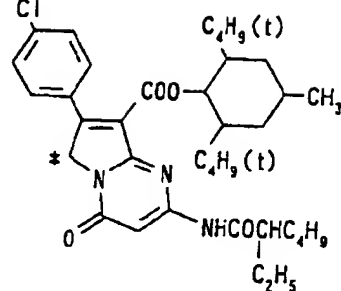
【0046】

【化 12】

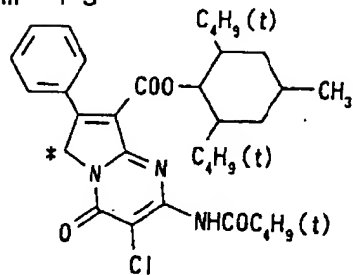
III-11



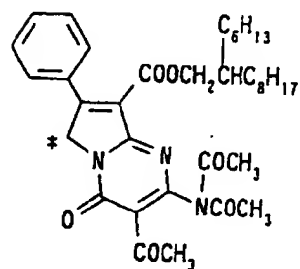
III-12



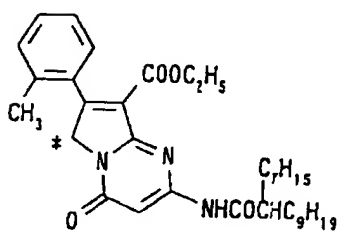
III-13



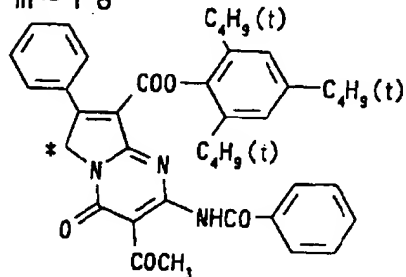
III-14



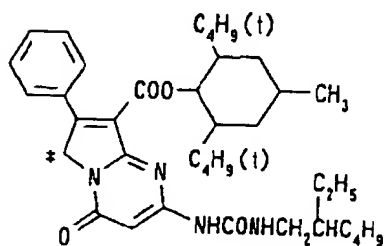
III-15



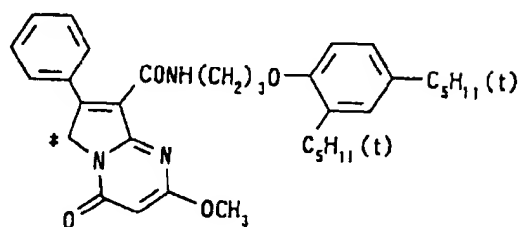
III-16



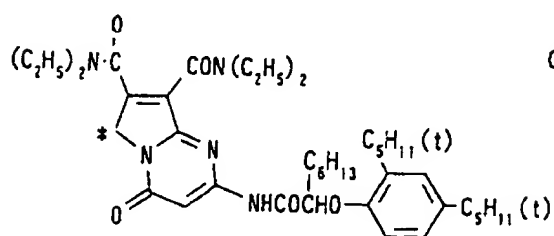
III-17



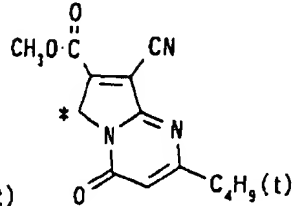
III-18



III-19



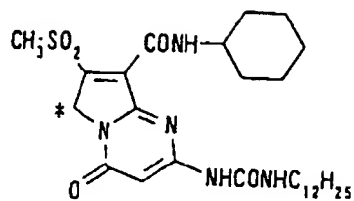
III-20



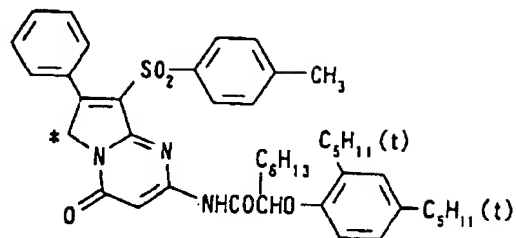
【0047】

【化 13】

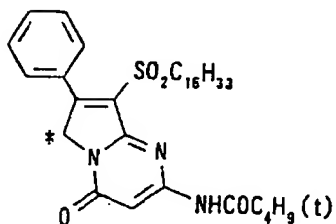
III-21



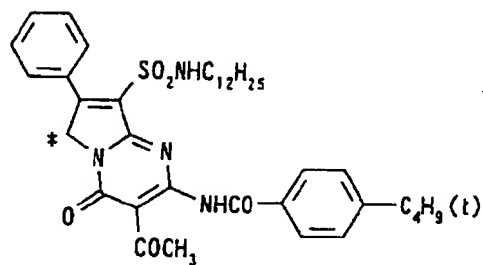
III-22



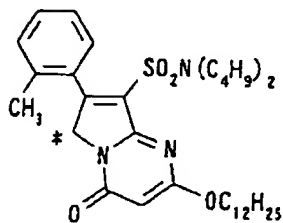
III-23



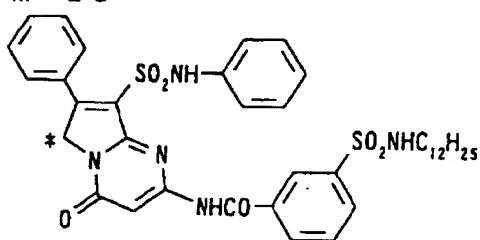
III-24



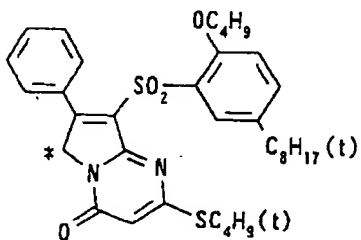
III-25



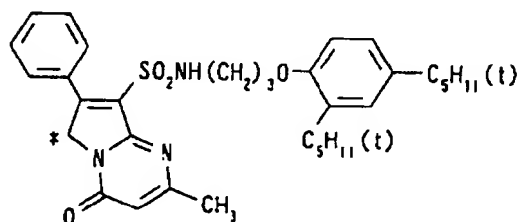
III-26



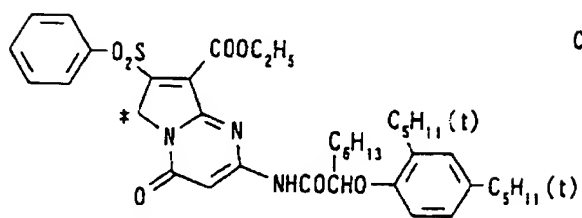
III-27



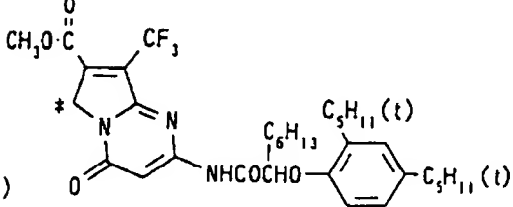
III-28



III-29



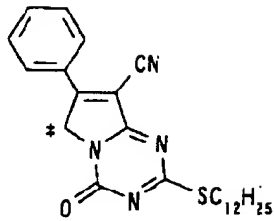
III-30



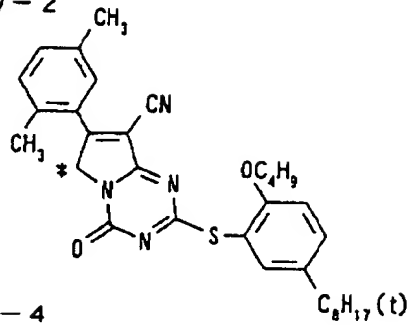
【0048】

【化 1 4】

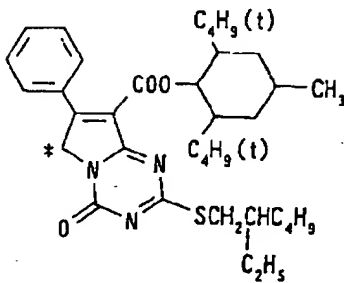
IV-1



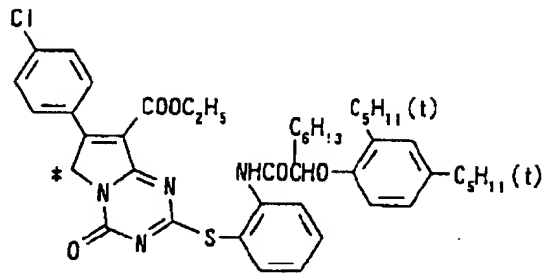
IV-2



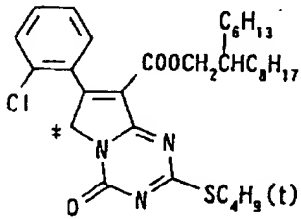
IV-3



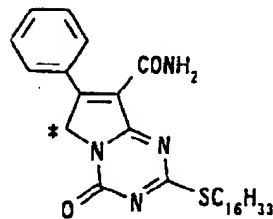
IV-4



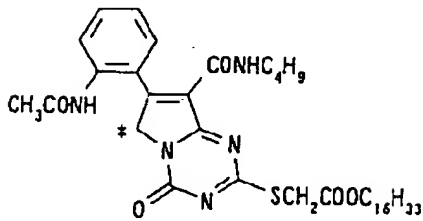
IV-5



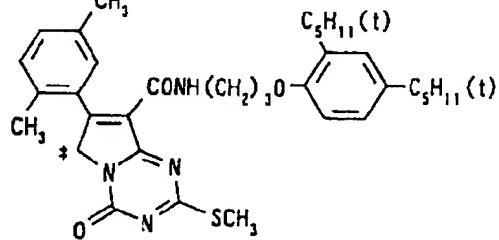
IV-6



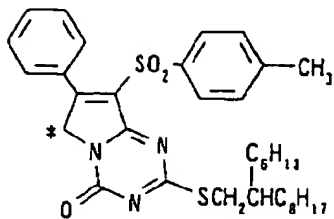
IV-7



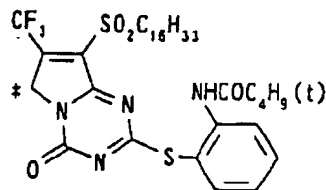
IV-8



IV-9



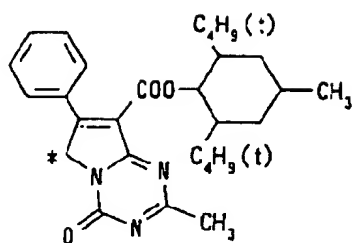
IV-10



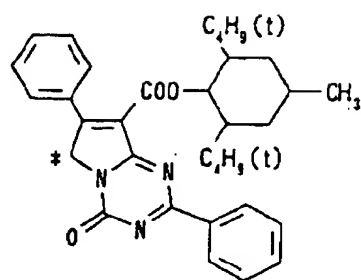
【0049】

【化 15】

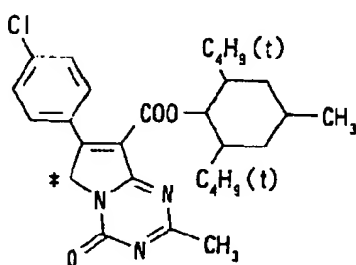
IV-11



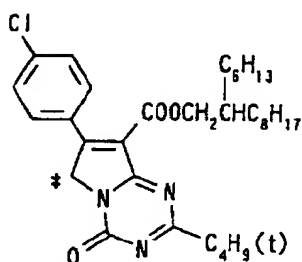
IV-12



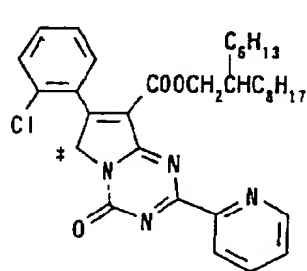
IV-13



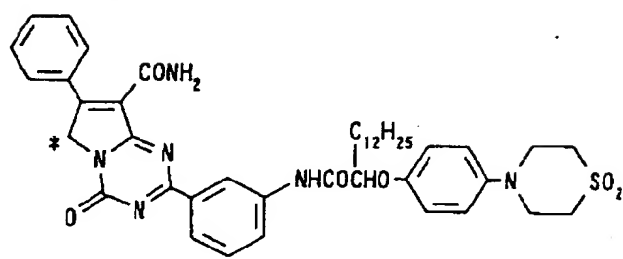
IV-14



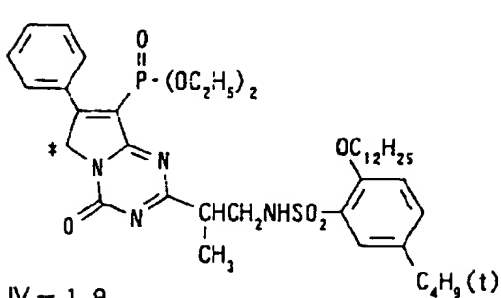
IV-15



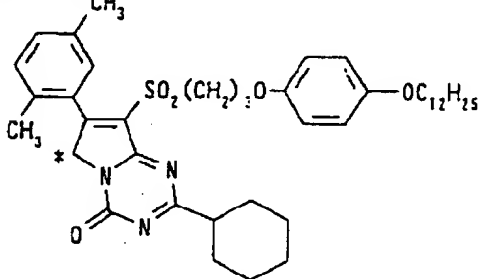
IV-16



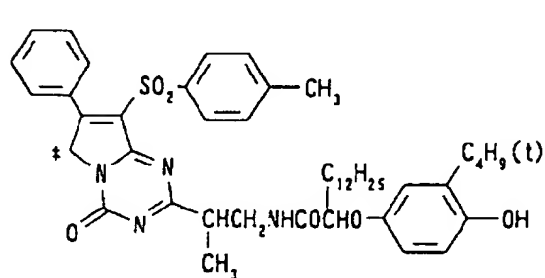
IV-17



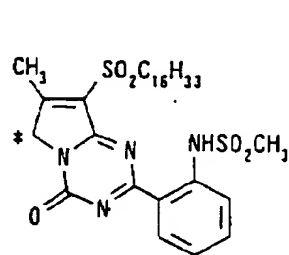
IV-18



IV-19



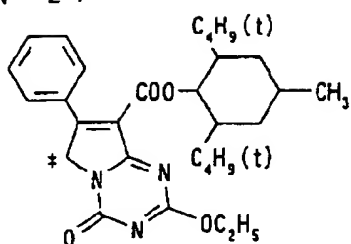
IV-20



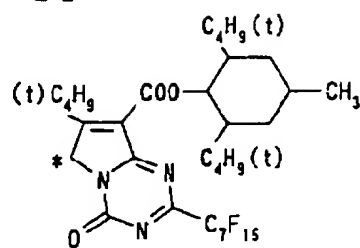
【0050】

【化 16】

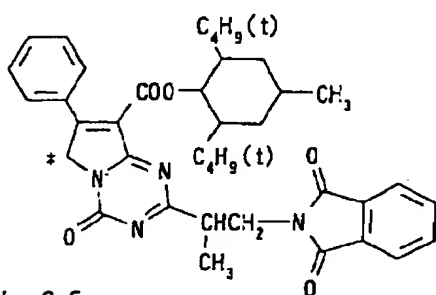
IV-21



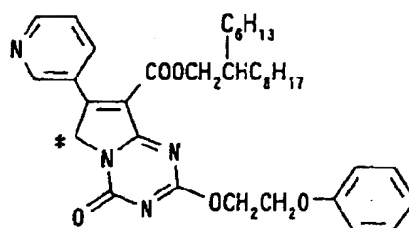
IV-22



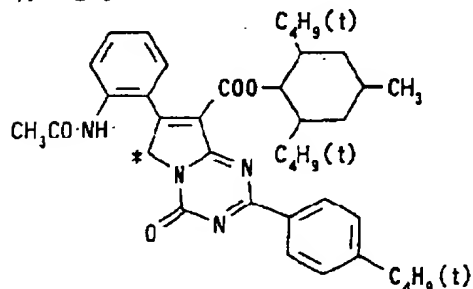
IV-23



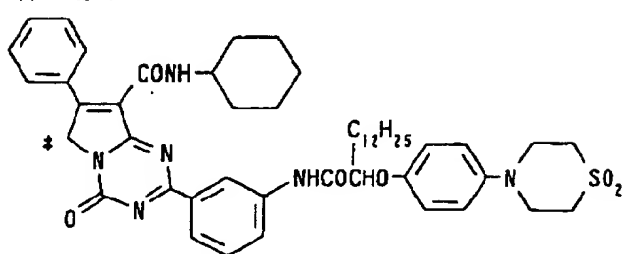
IV-24



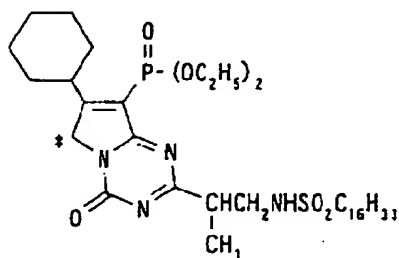
IV-25



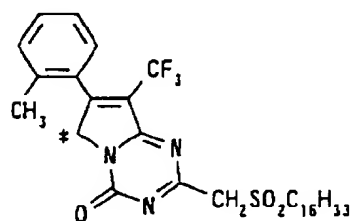
IV-26



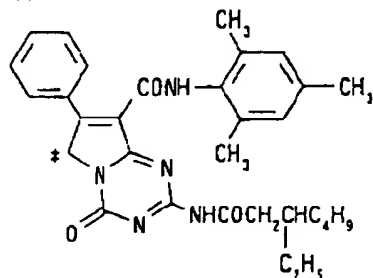
IV-27



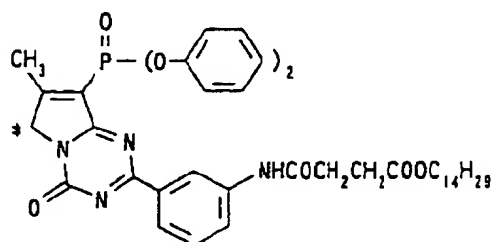
IV-28



IV-29



IV-30



【0051】

又、一般式 (V) ～一般式 (XX) の具体例は、特開平 5 - 2 3 2 6 4 8 号の明細書に、カプラー母核として記載されたものが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

前記一般式 (I) において、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 の置換基は、前記 R_1 の置換基で説明した基と同じ意味の基を表す。

又、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 の置換基が、更に置換可能な基である場合には、 R_1 で説明した置換基を更に有していてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【 0 0 5 3 】

前記一般式 (I) において、M は、 $-OY$ 又は $-N(R_7)(R_8)$ を表す。

前記 Y は、水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表し、前記カチオン種としては、金属カチオン（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、亜鉛、ニッケル、銅等）、有機カチオン種（例えば、4 級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムカチオン等）などが挙げられる。これらのカチオン種は染料と 1 : 1 の塩の形成に限らず、複数個の染料との塩を形成していてもよい。

【 0 0 5 4 】

前記 R_7 及び R_8 は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表し、前記 R_7 及び R_8 のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、及びスルホニル基は、前記 R_1 で説明したアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、及びスルホニル基と同じ意味の基を表す。

前記 R_7 と R_8 とは、互いに結合して環を形成してもよく、 R_4 と R_7 と、及び／又は、 R_6 と R_8 とが互いに結合して環を形成してもよく、 R_3 と R_4 と、及び／又は、 R_5 と R_6 とが互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 5 5 】

前記一般式 (I) における A は、一般式 (III) ～一般式 (X) で表される基が好ましく、一般式 (III)、一般式 (IV)、及び一般式 (VI) で表される基が

、より好ましい。一般式 (III) 及び一般式 (IV) で表される基が、特に好ましい。

更に、前記一般式 (III) 及び一般式 (IV) において、 R_1 がアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基で、 R_2 がアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、又はホスホニル基で、 R_9 及び R_{11} が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基、カルボンアミド基、カルバモイルアミノ基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はホスフィノイルアミノ基で、 R_{10} が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基で表される基が最も好ましい。

【 0 0 5 6 】

前記一般式 (I) における M が $-OY$ の場合、Y は電荷を中和するために必要なカチオン種が好ましい。前記カチオン種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、4 級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムがより好ましい。

前記 M が $-OY$ の場合、 $R_3 \sim R_6$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はアシルオキシ基が好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイ

ル基、又はスルホニル基がより好ましく、 R_3 又は R_5 のいずれか一方が水素原子であることが特に好ましい。

【0057】

前記一般式 (I) におけるMが $-N(R_7)(R_8)$ の場合、 R_7 及び R_8 は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

前記Mが $-N(R_7)(R_8)$ の場合、 $R_3 \sim R_6$ の好ましい基としては、前記Mが $-OY$ 基の場合と同じ意味の基が挙げられる。

【0058】

前記一般式 (I) で表される油溶性染料は、 $R_1 \sim R_{13}$ の基において、一般式 (I) で表される染料残基を有して、2量体以上の多量体を形成してもよい。

又、 $R_1 \sim R_{13}$ で表される基が高分子鎖を有しており、単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。前記単重合体若しくは共重合体は、一般式 (I) で表わされる染料残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独若しくは共重合体が典型的な例として挙げられる。この場合には、一般式 (I) で表される染料残基を有する繰り返し単位は、重合体中に1種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてはアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、マレイン酸エステル類の如き、エチレン型モノマーの1種、又は、1種以上を含む共重合体であってもよい。

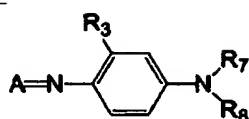
更に、一般式 (I) で表される油溶性染料は、 $R_1 \sim R_{13}$ の基において、金属錯体の形成が可能な置換基を有して、金属錯体を形成していてもよい。前記金属錯体の金属としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、などが挙げられる。

【0059】

以下に、前記一般式 (I) で表される染料の代表的化合物例 (D-1 ~ 101) を示すが、本発明に用いられる染料は、これらに限定されるものではない。

【0060】

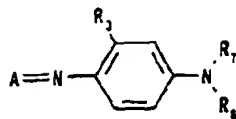
【化 17】



染料No.	A	R ₃	R ₇	R ₈
D-1	Ⅲ-1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-2	Ⅲ-2	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-3	Ⅲ-3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-4	Ⅲ-12	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-5	Ⅲ-22	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-6	Ⅲ-23	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-7	Ⅳ-1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-8	Ⅳ-2	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-9	Ⅳ-3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-10	Ⅳ-6	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-11	Ⅳ-8	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-12	Ⅳ-9	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-13	Ⅳ-16	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-14	Ⅳ-23	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-15	Ⅳ-27	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH
D-16	Ⅲ-1	-C ₃ H ₇ (i)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-17	Ⅳ-3	-C ₃ H ₇ (i)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-18	Ⅲ-2	-Cl	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-19	Ⅲ-2	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-20	Ⅲ-2	-F	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-21	Ⅲ-12	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-22	Ⅲ-12	-NHCOC ₄ H ₉ (t)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-23	Ⅲ-22	-NHCOCH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-24	Ⅳ-1	-C ₃ H ₇ (i)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-25	Ⅳ-3	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-26	Ⅳ-3	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-27	Ⅳ-3	-CH ₃	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉
D-28	Ⅳ-3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃
D-29	Ⅳ-3	-CH ₃	-(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H	-(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H
D-30	Ⅳ-3	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
D-31	Ⅳ-3	-CH ₃	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅
D-32	Ⅳ-3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃

【0061】

【化18】

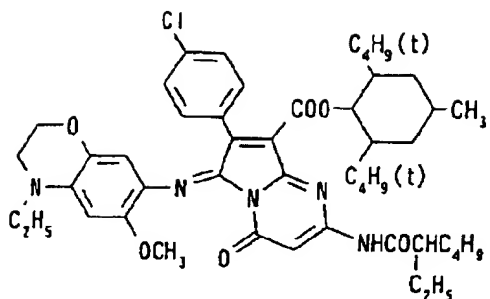


染料No.	A	R ₃	R ₇	R ₈
D-33	Ⅲ-2	-COOCH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-34	Ⅲ-2	-H	-C ₁₂ H ₂₅	-C ₂ H ₅
D-35	Ⅲ-2	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇	-C ₈ H ₁₇
D-36	Ⅳ-3	同上	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN
D-37	Ⅲ-1	同上	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃
D-38	Ⅲ-2	同上	同上	同上
D-39	Ⅲ-3	同上	同上	同上
D-40	Ⅲ-4	同上	同上	同上
D-41	Ⅲ-7	同上	同上	同上
D-42	Ⅲ-9	同上	同上	同上
D-43	Ⅲ-12	同上	同上	同上
D-44	Ⅲ-14	同上	同上	同上
D-45	Ⅲ-15	同上	同上	同上
D-46	Ⅲ-18	同上	同上	同上
D-47	Ⅲ-19	同上	同上	同上
D-48	Ⅲ-22	同上	同上	同上
D-49	Ⅲ-23	同上	同上	同上
D-50	Ⅲ-25	同上	同上	同上
D-51	Ⅳ-1	同上	同上	同上
D-52	Ⅳ-2	同上	同上	同上
D-53	Ⅳ-3	同上	同上	同上
D-54	Ⅳ-6	同上	同上	同上
D-55	Ⅳ-8	同上	同上	同上
D-56	Ⅳ-9	同上	同上	同上
D-57	Ⅳ-11	同上	同上	同上
D-58	Ⅳ-12	同上	同上	同上
D-59	Ⅳ-14	同上	同上	同上
D-60	Ⅳ-16	同上	同上	同上
D-61	Ⅳ-17	同上	同上	同上
D-62	Ⅳ-19	同上	同上	同上
D-63	Ⅳ-21	同上	同上	同上
D-64	Ⅳ-27	同上	同上	同上

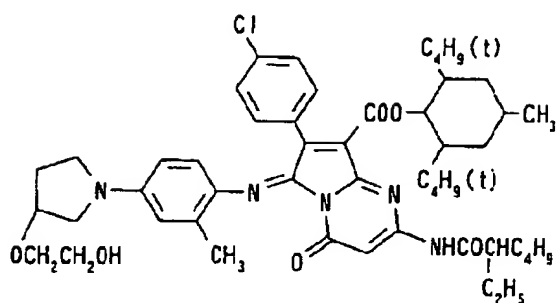
【0062】

【化 1 9】

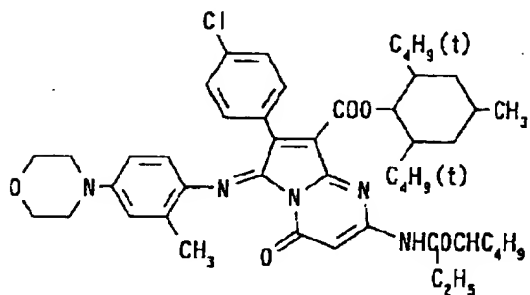
D - 6 5



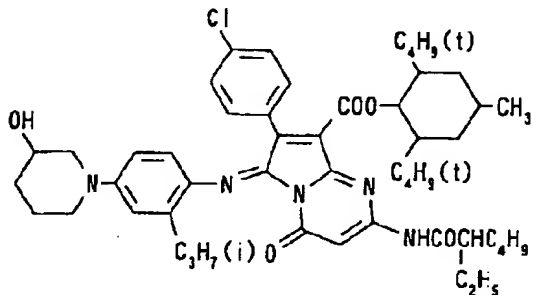
D - 6 6



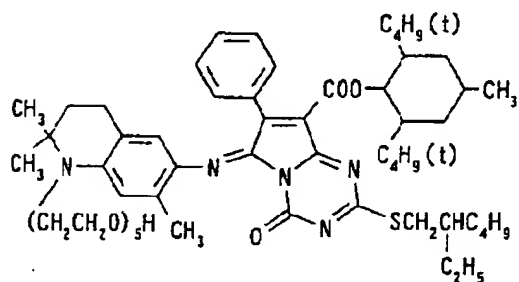
D-67



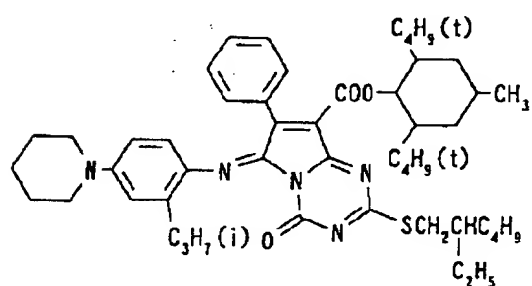
D-68



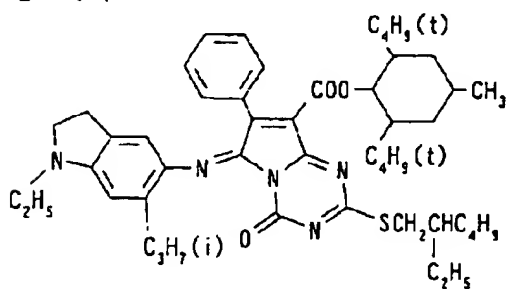
D - 6 9



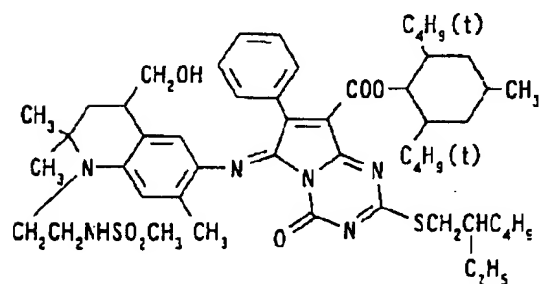
D - 7 0



D-71



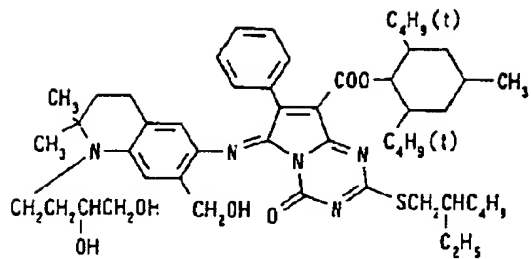
D-72



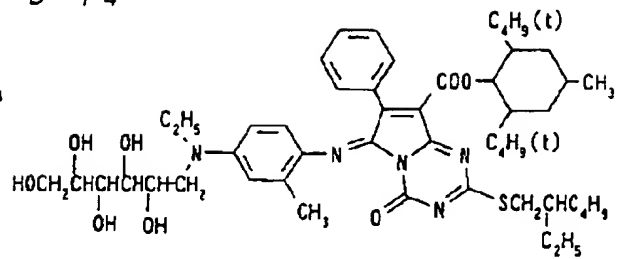
【 0 0 6 3 】

【化 2 0】

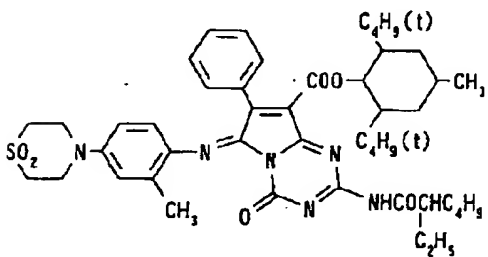
D - 7 3



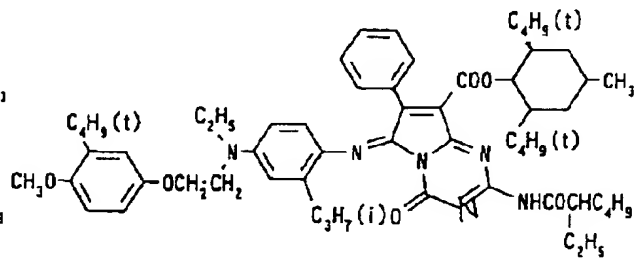
D-74



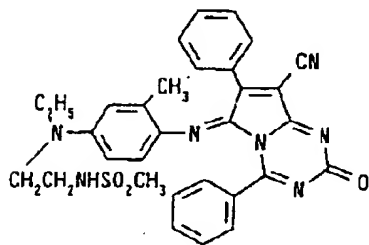
D-75



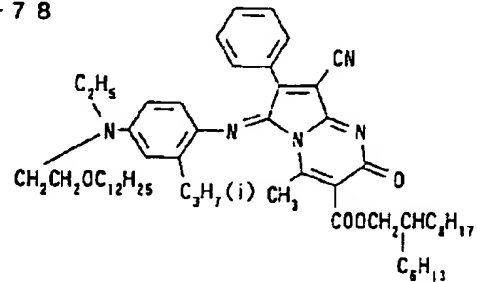
D-76



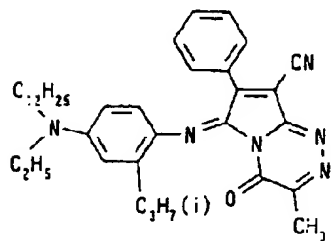
D-77



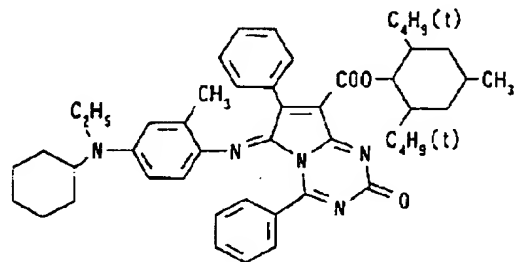
D-78



D - 7 9



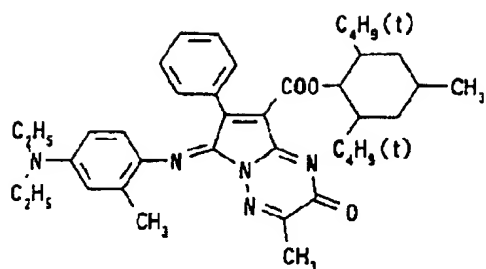
D-80



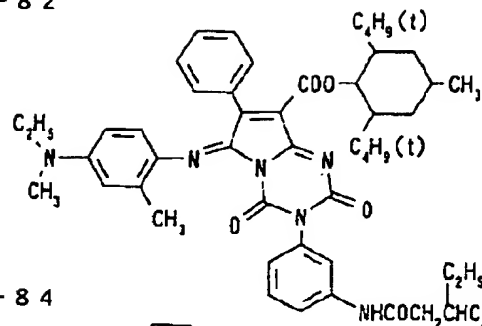
【 0 0 6 4 】

【化 21】

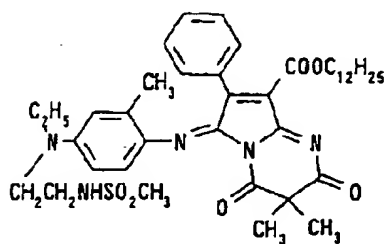
D-81



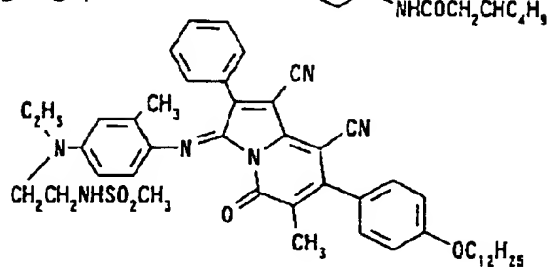
D-82



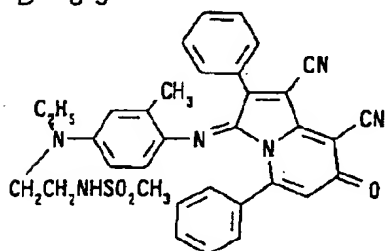
D-83



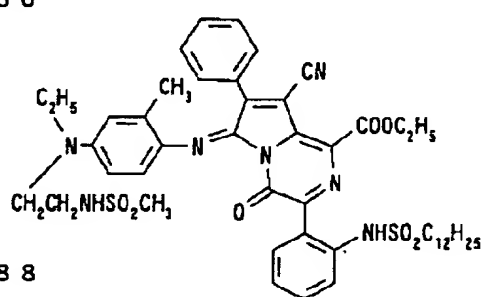
D-84



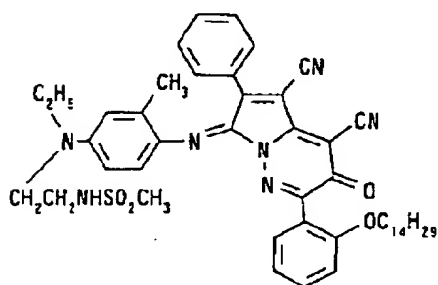
D-85



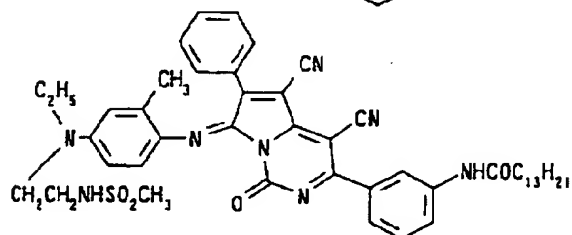
D-86



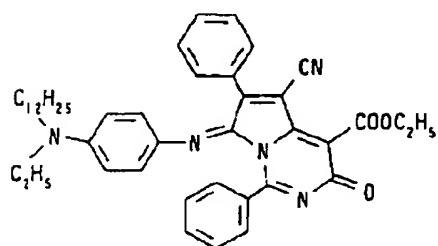
D-87



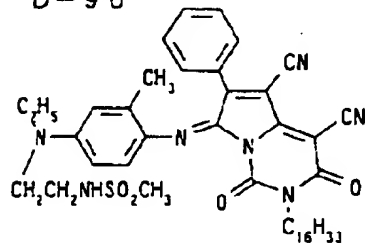
D-88



D-89



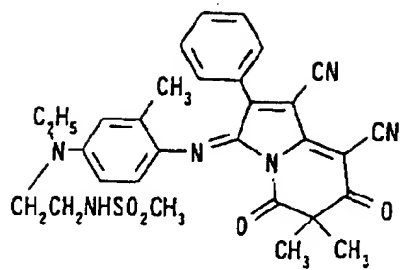
D-90



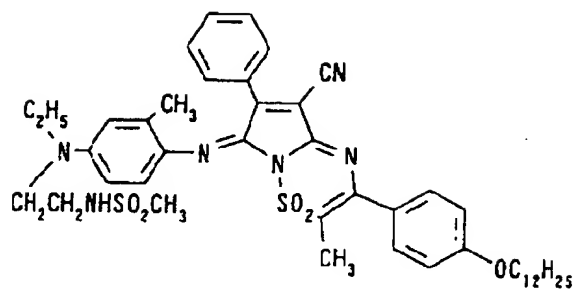
【0065】

【化 2 2】

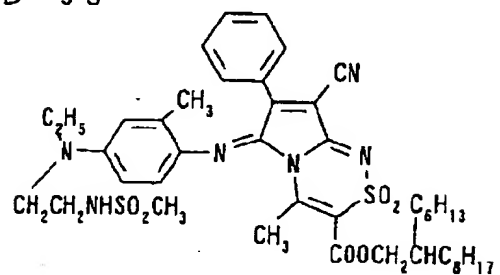
D - 9 1



D - 9 2



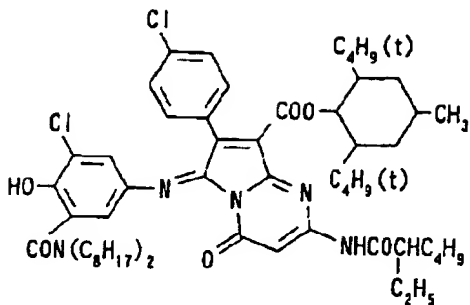
D - 9 3



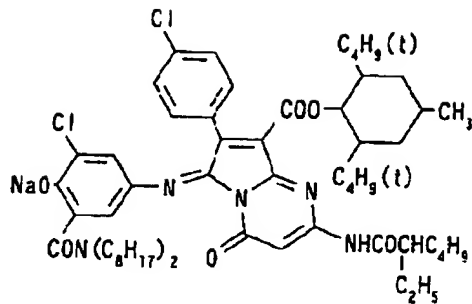
【 0 0 6 6 】

【化 2 3】

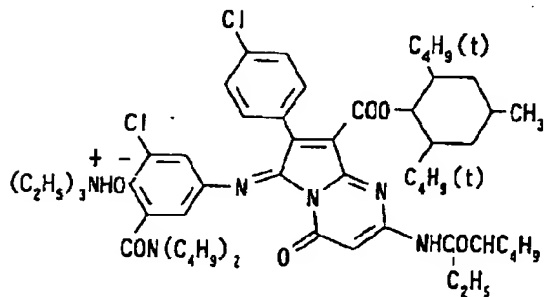
D - 9 4



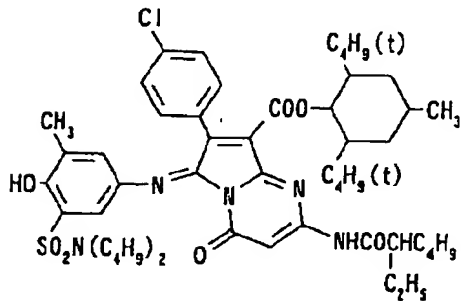
D - 9 5



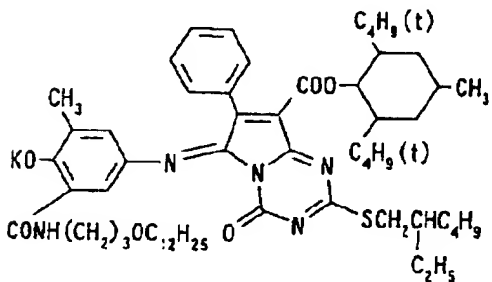
D - 9 6



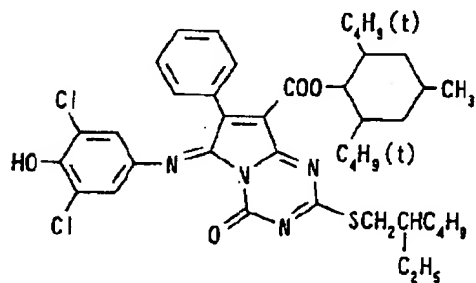
D-97



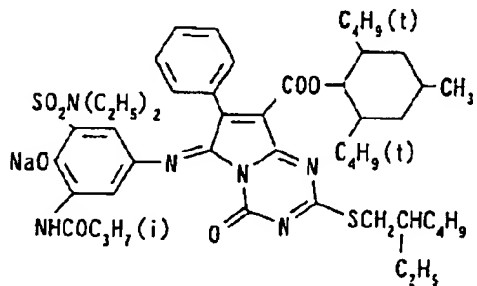
D - 98



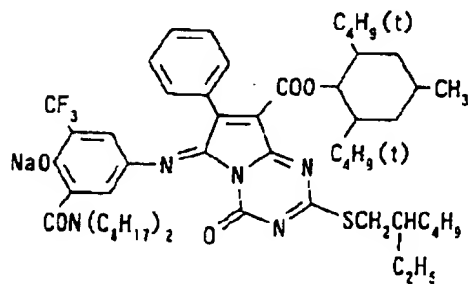
D - 9 9



D-100



D - 1 0 1



【 0 0 6 7 】

以下に、前記一般式（I）で表される染料の具体的合成例を示す。

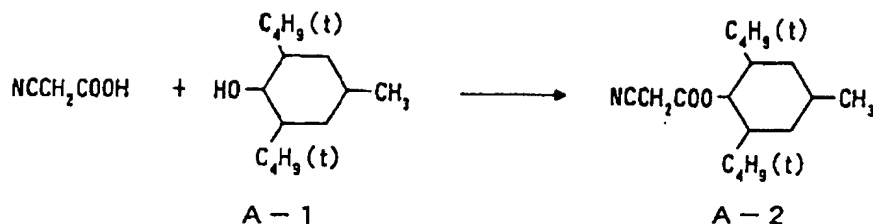
—合成例 1（例示染料 D-4 の合成）—

例示染料 D-4 は、下記のスキームに従い合成できる。

a) 中間体 A-2 の合成

【0068】

【化24】



【0069】

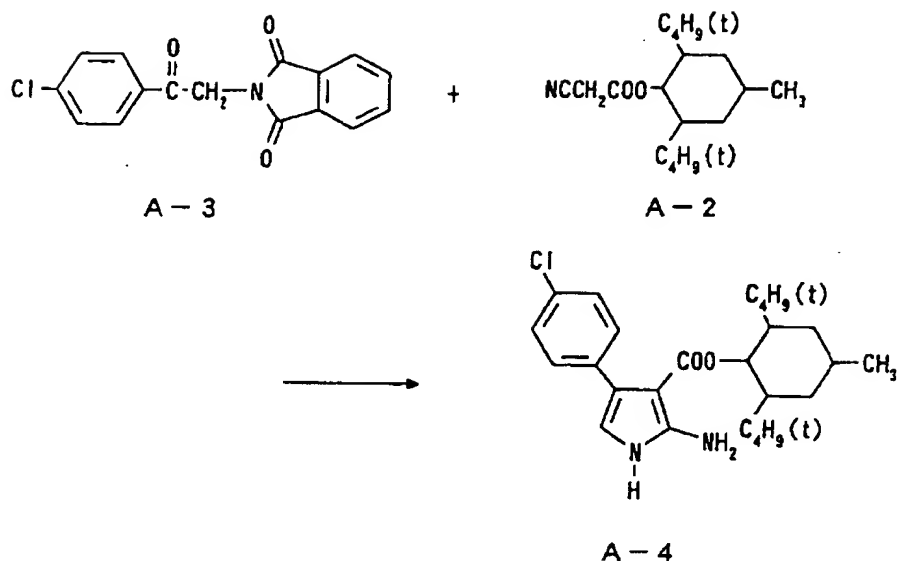
特開平8-12609号明細書に記載された2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサノール（中間体A-1）457g（2.00mol）と、シアノ酢酸エチル187g（2.20mol）とを、トルエン1300ml中に加えて、室温で攪拌した。これに、ピリジン174mlを加えて10分間攪拌した後、無水酢酸622mlを約1.5時間かけて滴下した。1.5時間攪拌した後、一夜放置した。この反応混合物に、水500mlを30分間で滴下し、続いて、重曹200gを1時間かけて少しずつ添加した。この反応混合物に、酢酸エチル1000mlを加え、重曹150gを含む水1500mlで2回洗浄した。有機層を減圧下で濃縮し、残渣にメタノール2000mlを加えて溶解した。種晶を添加して室温で1.5時間攪拌した後、水400mlを添加して2時間攪拌を続けた。析出した結晶を濾取し、メタノールと水の混合溶媒（5/1）で洗浄し、乾燥して476g（収率82%）の中間体A-2を得た。

【0070】

b) 中間体A-4の合成

【0071】

【化 25】



【0072】

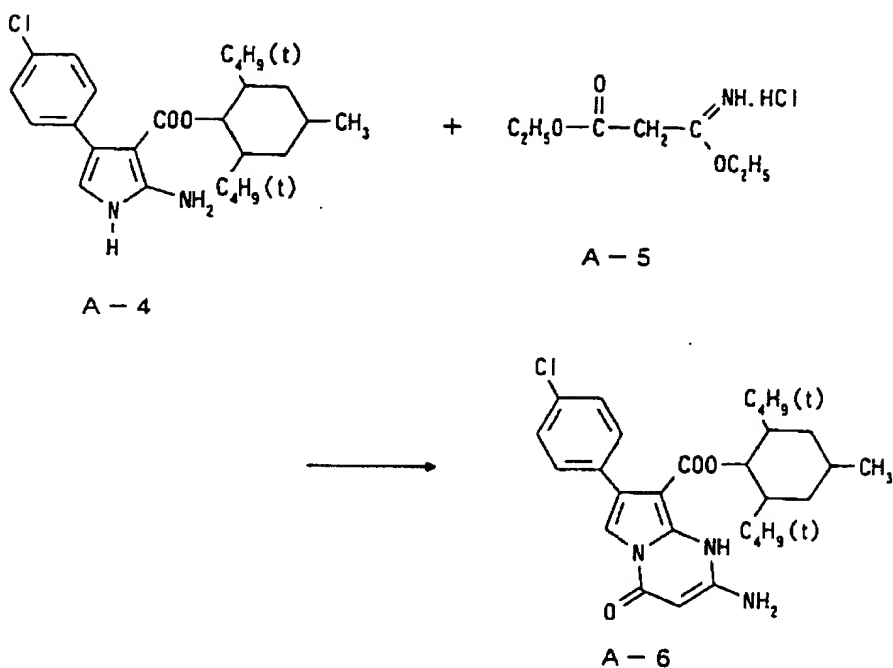
市販の2, 4'-ジクロロアセトフェノンとフタルイミドカリウムから得られる中間体A-3、48.5g (0.162mol)と、中間体A-2、48.5g (0.162mol)を、エタノール150ml中に加えて、窒素気流下に室温で攪拌した。水酸化ナトリウム13.0g (0.325mol)を水40mlに溶かして加えた後、蒸気浴上で4時間加熱した。この反応混合物に、水200mlを添加して攪拌しながら冷却し、析出した結晶を濾取した。この結晶を酢酸エチル300mlに溶かし、食塩水250mlで洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いで減圧下で濃縮した。残査にヘキサン400mlを加えて結晶を分散し、濾取、乾燥して57.0g (収率79%)の中間体A-4を得た。

【0073】

c) 中間体A-6の合成

【0074】

【化 26】



【0075】

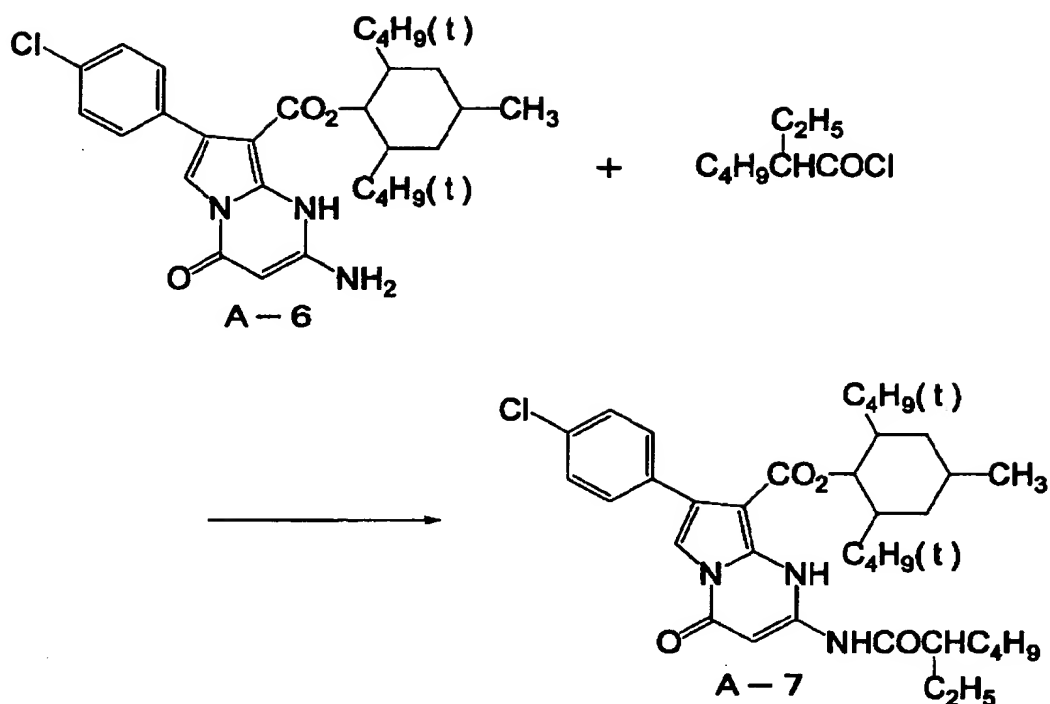
シアノ酢酸にエタノールと塩酸ガスを反応させて得られる中間体 A-5、11.5 g (63 mmol) を、クロロホルム 60 ml 中に加えて室温で攪拌し、トリエチルアミン 7.0 ml (69 mmol) を添加して 20 分間攪拌した。この溶液を減圧下で濃縮した。残渣に酢酸エチル 40 ml を加えて、不溶解物（塩酸トリエチルアミン）を濾別し、濾液に 20 g (45 mmol) の中間体 A-4 とエタノール 100 ml を加えて、室温で 5 時間攪拌した。この反応混合物を減圧下で濃縮し、残渣にアセトニトリル 200 ml を加えて結晶を分散し、濾取、乾燥して 22.6 g (収率 98%、中間体 A-4 基準) の中間体 A-6 を得た。

【0076】

d) 中間体 A-7 の合成

【0077】

【化 27】



【0078】

中間体A-6、20.5g (50mmol)、トリエチルアミン10.5ml (75mmol)、及び4-ジメチルアミノピリジン1.83g (15mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド60ml中に加え、60℃で攪拌した。2-エチルヘキサノイルクロライド9.76g (60mmol)を添加して、60℃で3時間攪拌した。冷却後、反応混合物を酢酸エチル150mlに注ぎ、濃塩酸5mlを含む水150ml、次いで食塩水120mlで洗浄した。有機層を、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮した。残査にヘキサン150mlを加えて加熱溶解し、室温で攪拌して晶析し、濾取、乾燥して19.5g (収率61%)の中間体A-7を得た。

^1H NMR (CDCl₃)

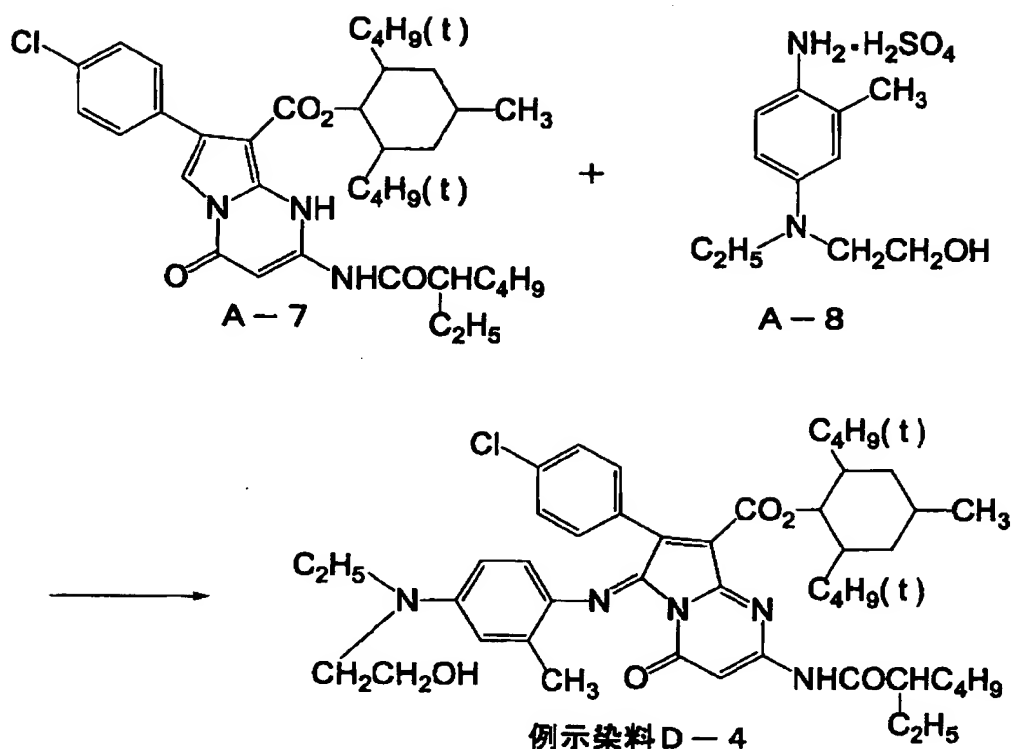
δ (ppm) 10.15 (s, 1H)、7.36 (d, 2H)、7.30 (d, 2H)、5.96 (s, 1H)、5.60 (s, 1H)、2.39 (m, 1H)、1.8~0.4 (m, 43H)

【0079】

e) 例示染料D-4の合成

【0080】

【化28】



【0081】

前記中間体A-7、6.38g(0.01mol)、A-8、3.51g(0.012mol)、炭酸ナトリウム5.30g(0.05mol)に、エタノール50ml、酢酸エチル200ml、及び水250mlを加えて室温で攪拌した。この溶液に、過硫酸アンモニウム1.6gを水20mlに溶解した液を、滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で分離精製し、アセトニトリルを添加して結晶化させた。この結晶を濾過して乾燥し、例示染料D-4を4.43g(62.9%)得た。

なお、D-4についての酢酸エチル溶液中の λ_{max} は、642.6nmであった。

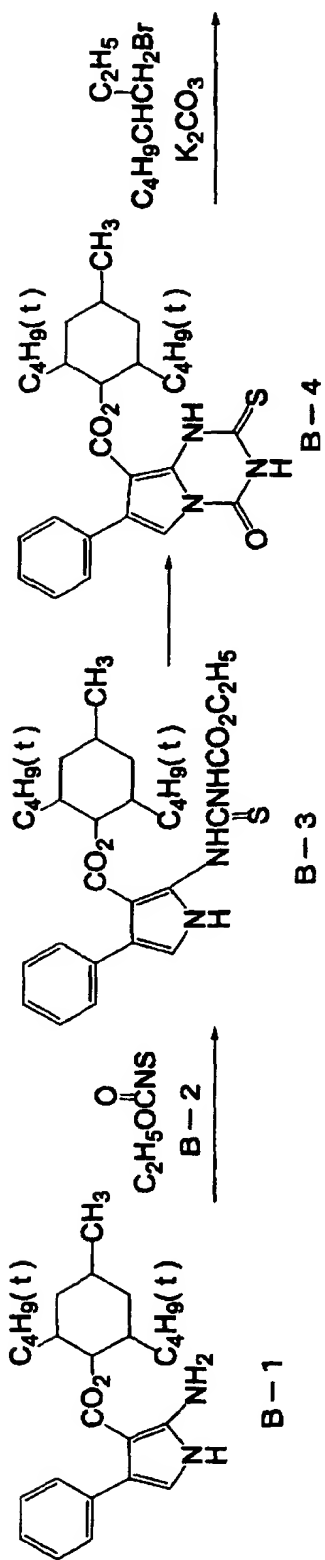
【0082】

－合成例 2（例示染料 D－53 の合成）－

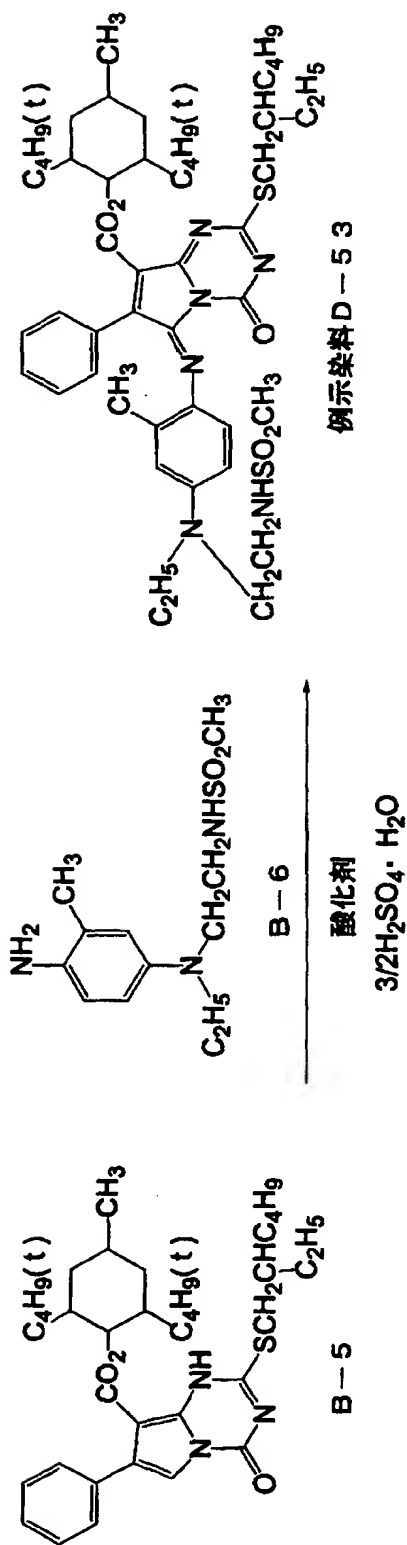
例示染料 D－53 は下記のスキームに従い合成した。

【 0 0 8 3 】

【化 2 9】



【 0 0 8 4 】



例示染料D-53

a) 中間体B-3の合成

アミノピロール体 (中間体B-1) 15.6 g (0.0381 mol) に、ジメチルアセトアミド 50 ml を加えて 10℃ で攪拌した。この溶液に、エトキシカルボニルチオイソシアネート (B-2) 5.0 g (0.0381 mol) を滴下した。滴下終了後、室温で 2 時間攪拌し反応を完結させた。反応液に、水と酢酸エチルを添加して抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: n-ヘキサン/クロロホルム 1/2) で分離、精製し、溶出物を濃縮乾固した。中間体B-3を 13.5 g (66.9%) 得た。

【0085】

b) 中間体B-4の合成

前記の方法で得たチオウレア体 (B-3) 13.5 g (0.025 mol) に、トリエチルアミン 3.75 ml とテトラヒドロフラン 65 ml を加えて、60℃ に加熱して、3 時間攪拌した。この溶液を室温に冷却した後、濃塩酸を加えて中和して水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物にトルエン 50 ml を加えて結晶を析出させ、この結晶を濾過して乾燥し、中間体B-4を 12.0 g (96.8%) 得た。

【0086】

c) 中間体B-5の合成

前記の方法で得たチオン体 (B-4) 12.0 g (0.024 mol) に、炭酸カリウム 10.0 g と、ジメチルアセトアミド 50 ml を加えて、60℃ に加熱し攪拌した。この溶液に 2-エチルヘキシルブロマイド 4.87 g (0.0252 mol) を滴下した。滴下終了後、55℃ ~ 60℃ で 6 時間加熱攪拌した。反応液を濾過して、無機物を除いた後、濾液に水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を希塩酸で酸性としてから水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮した。残留物を n-ヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒で再結晶し精製し、中間体B-5を 12.1 g (82.9%) 得た。

【 0 0 8 7 】

d) 例示染料 D-53 の合成

前記の方法で得た中間体 B-5、6.08 g (0.01 mol)、中間体 B-6、5.24 g (0.012 mol)、及び炭酸水素ナトリウム 20 g に、水 200 ml、酢酸エチル 100 ml、及びエタノール 20 ml を加えて、室温で攪拌した。この溶液に過硫酸アンモニウムの結晶を少しずつ数回に分けて、中間体 B-5 が消失するまで添加した。反応終了後、水層を除去して、酢酸エチル層に酢酸を加えて中和した。この酢酸エチル溶液を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮、乾固した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：酢酸エチル／*n*-ヘキサン＝1／1）において分離、精製し、例示染料 D-53 を 6.13 g (70.1%) 得た。

なお、D-53 についての酢酸エチル溶液中の λ_{\max} は、660.8 nm であった。

【 0 0 8 8 】

本発明の着色組成物は、前記一般式 (I) で表される染料が、水性媒体中に分散されてなる着色組成物であるのが好ましい。

なお、本明細書において、「水性媒体」とは、少なくとも水を含有する液体であり、更に詳しくは、水、又は水と混和性有機溶媒との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤（潤滑剤）、安定剤、防腐剤等の添加物を添加したものを意味する。

【 0 0 8 9 】

前記一般式 (I) で表される染料（以下、油溶性染料という場合がある。）が、水性媒体中に分散されてなる着色組成物の実施形態としては、前記油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む着色組成物が挙げられる。

この実施形態において、前記油溶性染料は、油溶性ポリマー及び、所望により有機溶媒を含む微粒子中に分散された状態で、水性媒体中に分散される。

【 0 0 9 0 】

前記油溶性染料が水性媒体に分散されてなる着色組成物の、他の実施形態としては、沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3～12である、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性染料を、水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む着色組成物が挙げられる。

この実施形態において、前記油溶性染料は、高沸点有機溶媒とともに水性溶媒中に分散される。

【0091】

以下、各々の実施形態に用いられる材料について説明する。

ー着色微粒子分散物ー

着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる。

前記油溶性ポリマーとしては、特に制限されることはないが、従来公知のものを目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）を挙げることができる。

【0092】

前記油溶性ポリマーとしては、水不溶性型、水分散（自己縮合）型、水溶性型のいずれであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

前記水分散型のポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のもの、いずれであってもよい。

前記解離型のポリマーとしては、三級アミノ基等のカチオン性の解離性基を有するポリマーやカルボン酸、スルホン酸等のアニオン性の解離性基を含有するポリマーが挙げられる。

前記非イオン性分散性基含有型のポリマーとしては、ポリエチレンオキシ基等の非イオン性分散性基を含有するポリマーが挙げられる。

これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン解離型のポリマー、非イオン性分散性基含有型のポリマー、これらの混合型ポリマーが好ましい。

【0093】

前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類（エステル基としては、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基であり、例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、*tert*-オクチル、2-クロロエチル、シアノエチル、2-アセトキシエチル、テトラヒドロフルフリル、5-ヒドロキシペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシエチル、3-メトキシブチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2, 2, 2-テトラフルオロエチル、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル、フェニル、2, 4, 5-テトラメチルフェニル、4-クロロフェニル等）、などが挙げられる。

【0094】

ビニルエステル類は、具体的には、置換基を有してもよい脂肪族カルボン酸ビニルエステル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート）、置換基を有してもよい芳香族カルボン酸ビニルエステル（例えば、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル）、などが挙げられる。

【0095】

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、*N*-モノ置換アクリルアミド、*N*, *N*-ジ置換アクリルアミド（置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、シリル基で有り、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシメチル、エトキシエチル、フェニル、2, 4, 5-テトラメチルフェニル、4-クロロフェニル、トリメチルシリル）、などが挙げられる。

【0096】

メタクリルアミド類、具体的にはメタクリルアミド、*N*-モノ置換メタクリルアミド、*N*, *N*-ジ置換メタクリルアミド（例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、シ

クロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシメチル、エトキシエチル、フェニル、2, 4, 5-テトラメチルフェニル、4-クロロフェニル、トリメチルシリル)、などが挙げられる。

【0097】

オレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化ビニル、ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン）、スチレン類（例えば、スチレン、メチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン）、ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル）などが挙げられる。

【0098】

その他のモノマーとしては、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、などが挙げられる。

【0099】

又、前記の解離性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性の解離性基を有するモノマーが挙げられる。

前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー、などが挙げられる。

【0100】

前記カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル）、マレイン酸モノエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン

酸モノエチル、マレイン酸モノブチル)、などが挙げられる。

【0101】

前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸）、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸）、アクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、メタクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸）などが挙げられる。

【0102】

前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、などが挙げられる。

【0103】

これらの中でも、前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸、が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸が、より好ましい。

【0104】

前記カチオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルアクリレート、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等の三級アミノ基を有するモノマー、などが挙げられる。

【0105】

又、非イオン性分散性基を有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル類、ポリエチ

レングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとりん酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン類、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマー類、などが挙げられる。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては 8～50 が好ましく、10～30 がより好ましい。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素数としては 1～20 が好ましく、1～12 がより好ましい。

【0106】

次に、前記縮合系ポリマーについて詳細に説明する。

前記ポリウレタンは、基本的にはジオール化合物とジイソシアネート化合物を原料に重付加反応により合成される。

前記ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2, -ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 2-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量＝200、300、400、600、1000、1500、4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量＝200、400、1000）、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロ

キシフェニルスルホン、などが挙げられる。

【0107】

アニオン性基を有するジオール化合物としては、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2, 5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキサン酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシペンタン酸、2, 4-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0108】

ジイソシアネート化合物の好ましい具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、などが挙げられる。

【0109】

前記ポリエステルは、基本的にはジオール化合物とジカルボン酸化合物から脱水縮合して容易に合成される。

前記ジカルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 α , α -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ(エチレンテレフタレート)ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、 ω -ポリ(エチレンオキシ)ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸、などが挙げられる。

これらの化合物は、ジオール化合物と重縮合を行う際に、カルボン酸のアルキ

ルエステル（例えば、ジメチルエステル）やジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

【0 1 1 0】

スルホン酸基を有するジカルボン酸化合物及びジオール化合物の好ましい例としては、スルホフタル酸類（例えば、3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸等）、スルホコハク酸、スルホナフタレンカルボン酸類（例えば、4-スルホ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1, 5-ナフタレンカルボン酸等）、2, 4-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩、などが挙げられる。

【0 1 1 1】

前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群から選ばれる化合物を用いられる。

前記のポリエステルは、前記のジオール類とジカルボン酸若しくはその誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸（例えば、1, 2-ヒドロキシステアリン酸等）を縮合して得ることもできるし、環状のエーテルとラクトン類の開環重合法（講座重合反応6 開環重合（I）三枝武夫著（化合同人、1971年）に詳しい）等の方法で得られるポリエステルも、本発明に好適に用いられる。

【0 1 1 2】

前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の重縮合、アミノカルボン酸化合物の重縮合、若しくはラクタム類の開環重合等によって得ることができる。

前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン、などが

挙げられる。

前記アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、 ω -アミノヘキサン酸、 ω -アミノデカン酸、 ω -アミノウンデカン酸、アントラニル酸等が挙げられる。

又、開環重合に用いられる単量体としては、 ω -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン、などが挙げられる。

前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と、同じ群から選ばれる化合物が用いられる。

【 0 1 1 3 】

前記ポリウレアは、基本的にはジアミン化合物とジイソシアネート化合物の重付加、若しくはジアミン化合物と尿素の脱アンモニア反応、によって得ることができる。

原料である前記ジアミン化合物は、前記ポリアミドにおいて説明したジアミン類と同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。

又、原料である前記ジイソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジイソシアネート類と、同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。

【 0 1 1 4 】

前記ポリカーボネートは、基本的にはジオール化合物と、ホスゲン若しくは炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル等）、を反応させることにより得ることができる。

原料であるジオール化合物としては、前記のポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群からなる化合物が用いられる。

【 0 1 1 5 】

前記油溶性ポリマーは、必要な構成原料を一種ずつ用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性等）に応じて、それぞれ二種以上を任意の割合で用いることができる。

【 0 1 1 6 】

前記の油溶性ポリマーの中でも、前記の解離性基を有するものが好ましく、解離性基としては、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが、より好ましい。解離性基としてカルボキシル基を有するものが、特に好ましい。

【0117】

又、前記各々のポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対して酸無水物（例えば、マレイン酸等）を作用させて、反応によって解離性基を導入することもできる。

前記の解離性基の含量としては、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ が好ましい。

前記含量が少ないと、ポリマーの自己乳化性が小さく、含量が多いと水溶性が高くなり、染料の分散に適さない傾向がある。

【0118】

なお、前記の解離性基として、前記アニオン性の解離性基としては、更に、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム等）又はアンモニウムイオンなどの塩であってもよく、前記カチオン性の解離性基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等）、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸）などの塩であってもよい。

【0119】

前記油溶性ポリマーとしては、油溶性染料との相溶性の付与、優れた分散安定性の付与の観点、及び解離性基の導入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル等が特に好ましい。

【0120】

前記ビニルポリマーの具体例（PA-1）～（PA-41）を、以下に列挙する。括弧内の比は質量比を表す。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

【0121】

（PA-1）メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体（50：50）

（PA-2）ブチルアクリレート-スチレン共重合体（50：50）

- (P A - 3) ポリ n - ブチルメタクリレート
- (P A - 4) ポリイソプロピルメタクリレート
- (P A - 5) ポリ (4 - t e r t - ブチルフェニルアクリレート
- (P A - 6) n - ブチルメタクリレート - N - ビニル - 2 - ピロリドン共重合体
(9 0 : 1 0)
- (P A - 7) メチルメタクリレート - 塩化ビニル共重合体 (7 0 : 3 0)
- (P A - 8) イソブチルメタクリレート - ブチルアクリレート共重合体 (5 5 :
4 5)
- (P A - 9) 酢酸ビニル - アクリルアミド共重合体 (8 5 : 1 5)
- (P A - 1 0) n - ブチルアクリレート - メチルメタクリレート - n - ブチルメ
タクリレート共重合体 (3 5 : 3 5 : 3 0)
- (P A - 1 1) エチルメタクリレート - n - ブチルアクリレート共重合体 (7 0
: 3 0)
- (P A - 1 2) t e r t - ブチメタクリルアミド - メチルメタクリレート - アク
リル酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)
- (P A - 1 3) n - ブチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (8 0 : 2 0)
- (P A - 1 4) s e c - ブチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (8 5 : 1 5
)
- (P A - 1 5) イソプロピルアクリレート - アクリル酸共重合体 (9 0 : 1 0)
【 0 1 2 2 】
- (P A - 1 6) ブチルメタクリレート - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート -
アクリル酸共重合体 (8 5 : 5 : 1 0)
- (P A - 1 7) イソブチルメタクリレート - テトラヒドロフルフリルアクリレー
ト - アクリル酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)
- (P A - 1 8) n - ブチルメタクリレート - 1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフル
オロデシルアクリレート - アクリル酸共重合体 (7 5 : 2 0 : 5)
- (P A - 1 9) メチルメタクリレート - n - ブチルアクリレート - アクリル酸共
重合体 (5 0 : 4 5 : 5)
- (P A - 2 0) 3 - メトキシブチルメタクリレート - スチレン - アクリル酸共重

合体 (3 5 : 5 0 : 1 5)

(P A - 2 1) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (7 2 : 2 5 : 1 3)

(P A - 2 2) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数 2 3) のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体 (7 0 : 2 0 : 1 0)

(P A - 2 3) エチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (9 5 : 5)

(P A - 2 4) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体 (7 5 : 1 5 : 1 0)

(P A - 2 5) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)

(P A - 2 6) 2 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (2 5 : 6 0 : 1 5)

(P A - 2 7) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (7 5 : 1 5 : 1 5)

(P A - 2 8) t e r t - オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (2 0 : 6 5 : 1 5)

(P A - 2 9) n - ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシジエチルホスホネート-メタクリル酸共重合体 (8 0 : 5 : 1 5)

(P A - 3 0) n - ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5)

【 0 1 2 3 】

(P A - 3 1) n - ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5)

(P A - 3 2) n - ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (9 0 : 1 0)

(P A - 3 3) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (9 0 : 1 0)

(P A - 3 4) n - ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエ

タンスルホン酸共重合体 (90 : 10)

(PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (70 : 20 : 10)

(PA-36) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(PA-37) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (50 : 40 : 10)

(PA-38) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数 23) のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(PA-40) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (98 : 12)

(PA-41) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (50 : 35 : 15)

【0124】

前記縮合系ポリマーの具体例 (PC-1) ~ (PC-21) について、原料モノマーの形で以下に例示する (ただし PC-17 以降はポリマーの形で例示) が、本発明は、これらに限定されるものではない。

各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表す。又、ポリエステル、ポリアミド等の縮合反応により生成するものについては、構成成分は原料の如何にかかわらず、すべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧内の比は各成分のモル百分率比を意味する。

【0125】

(PC-1) トルエンジイソシアネート/エチレングリコール/1, 4-ブタン

ジオール (50/15/35)

(PC-2) トルエジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600) 1, 4-ブタンジオール (40/20/10/20)

(PC-3) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (40/10/20/20/10)

(PC-4) 1, 5-ナフタレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール (Mw=400)/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/20/10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/2, 4-ジ (2-ヒドロキシ) エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸 (40/10/10/33/7)

(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール (25/25/25/15/10)

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール (30/20/20/15/15/)

(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール (25/25/25/15/10)

(PC-10) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール (24/24/2/25/25)

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸 (100)

(PC-12) ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物

(PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)

(PC-14) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサ
ンジカルボン酸(50/20/30)

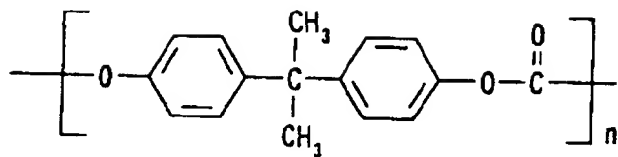
(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソ
シアネート/ヘキサメチレンジアミン(30/20/50)

(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素(25/
25/50)

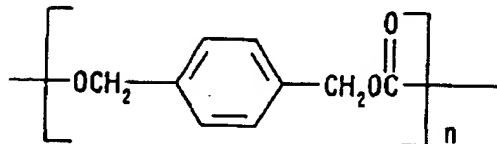
【0126】

【化 30】

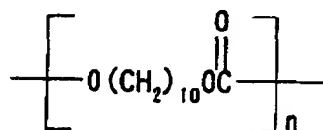
PC-17



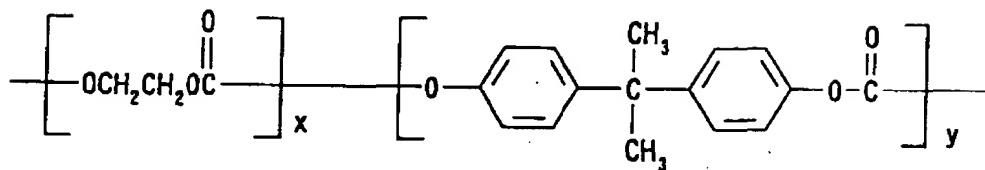
PC-18



PC-19

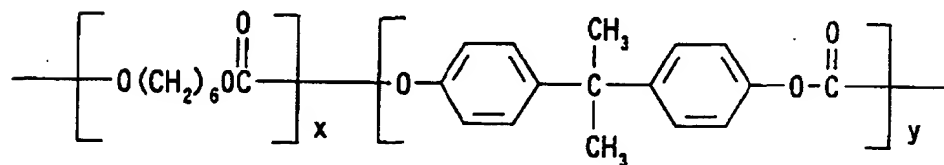


PC-20



$$x/y=70/30$$

PC-21



$$x/y=60/40$$

【0127】

前記の油溶性ポリマーの分子量 (Mw) としては、通常1000~20000
0であり、2000から50000が好ましい。

前記分子量が、1000未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難

しくなる傾向にあり、2 0 0 0 0 0 を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

【 0 1 2 8 】

次に、着色微粒子分散物の製造方法について説明する。

本発明の着色微粒子分散物は、前記の油溶性染料と前記の油溶性ポリマーとを水系媒体（少なくとも水を含有する液）中に、着色微粒子の形で分散させることにより製造できる。

例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法、あるいは、共乳化分散法、などが挙げられる。

これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前記共乳化分散法としては、前記油溶性ポリマーと前記油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、又は、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかによって該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法が好適である。

【 0 1 2 9 】

なお、前記ラテックスとは、水に不溶な前記油溶性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいは前記油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造を持ち、分子鎖自身が分子状分散したものの、などのいずれであってもよい。

【 0 1 3 0 】

ここで、予め前記ポリマーラテックスを作成し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法について説明する。

この方法の第一の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶媒に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマーラテックスを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とからなる。

この方法の第二の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ポ

リマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とからなる。

この方法の第三の例としては、特開昭 5 5 - 1 3 9 4 7 1 号公報に記載されている方法が挙げらる。

【 0 1 3 1 】

ここで、前記乳化分散法について説明する。

この方法の第一の例は、有機溶媒に前記油溶性染料と油溶性ポリマーを溶解した溶液を調製する第一の工程と、ポリマーと染料を含む該有機溶剤溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。

この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製しこの染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解しポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散物前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第四の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第五の例は、前記油溶性染料と油溶性ポリマーに対して、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程からなる。

【 0 1 3 2 】

前記着色微粒子分散物において、前記油溶性ポリマーの使用量としては、前記油溶性染料 1 0 0 質量部に対し、1 0 ～ 1 0 0 0 質量部が好ましく、5 0 ～ 6 0

0 質量部がより好ましい。

前記ポリマーの使用量が、1 0 質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1 0 0 0 質量部を超えると、着色微粒子分散物中の油性染料の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上余裕がなくなる傾向にある。

【 0 1 3 3 】

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記油性ポリマーの溶解性に基づき、適宜選択することができる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール系溶剤、などが挙げられる。

前記有機溶剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。又、水との混合溶剤であってもよい。

【 0 1 3 4 】

前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば、特には制限はないが、前記油性ポリマー1 0 0 質量部に対して、1 0 ~ 2 0 0 0 質量部が好ましく、1 0 0 ~ 1 0 0 0 質量部が、より好ましい。

前記有機溶剤の使用量が、1 0 質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散が困難となる傾向にあり、2 0 0 0 質量部を超えると、前記有機溶媒を除去するための脱溶媒と濃縮の工程は必須且つ煩雑となり、又、配合設計上余裕がなくなる傾向にある。

【 0 1 3 5 】

前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が1 0 %以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性

の点から除去されるのが好ましい。

前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件において10℃～100℃で行うことができ、常圧条件において40℃～100℃、あるいは減圧条件下において10℃～50℃で行うのが好ましい。

【0136】

前記着色微粒子分散物は、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでもよい。

前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤、あるいは後述の高沸点有機溶媒、などが挙げられる。

前記中和剤としては、前記の油溶性ポリマーが未中和の解離性基を有する場合に、該着色微粒子分散物液のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性の付与などの点で使用する事ができる。前記中和剤は、分散液を調製する前にポリマーとして取り出す時点で添加してもよいし、分散を行ういずれかの工程、若しくは分散終了後に添加してもよい。

前記中和剤としては、アニオン性解離性基に対しては、有機塩基（例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等）、無機アルカリ（アルカリ金属の水酸化物では、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等、炭酸塩では、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニアなどが挙げられる。

カチオン性解離性基に対しては、有機酸（例えば、シュウ酸、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等）、無機酸（例えば、塩酸、リン酸、硫酸）など挙げられる。

前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0137】

前記分散剤、分散安定剤は、前記ポリマーラテックス、前記油溶性ポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよく、油溶性ポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の油溶性ポリマー、染料溶

液、水を含む溶液、に添加するのが好ましい。

前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー、などが挙げられる。

。

分散剤、分散安定剤の添加量としては、油溶性染料と油溶性ポリマーの合計の 0 ～ 1 0 0 質量% が好ましく、0 ～ 2 0 質量% がより好ましい。

【 0 1 3 8 】

又、前記着色微粒子分散物は、後述の高沸点有機溶媒を含むことが好ましい。

高沸点有機溶媒は染料の 1 ～ 1 0 0 0 質量%、好ましくは 1 0 ～ 4 0 0 質量% で用いられる。高沸点有機溶媒は一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【 0 1 3 9 】

前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1 ～ 4 5 質量% が好ましく、2 ～ 3 0 質量% がより好ましい。含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。

前記着色微粒子の平均粒径としては、1 ～ 5 0 0 n m が好ましく、3 ～ 3 0 0 n m がより好ましい。粒径分布に関しては、特に制限がないが、広く粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。粒径及び粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により調整することができる。

【 0 1 4 0 】

ー染料分散物ー

前記染料分散物は、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性染料を、水性媒体中に分散してなる。

前記高沸点有機溶媒の沸点としては、1 5 0 ℃ 以上であることが必要であり、1 7 0 ℃ 以上が好ましい。

前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、3 ～ 1 2 であることが必要であり、4 ～ 1 0 が好ましい。ここでいう誘電率とは、2 5 ℃ における真空中に対する比誘電率を表す。

【 0 1 4 1 】

前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

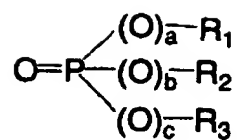
【 0 1 4 2 】

前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が特に好ましい。

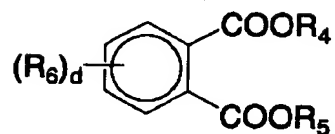
【 0 1 4 3 】

【化 3 1】

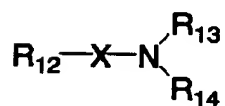
式〔S-1〕



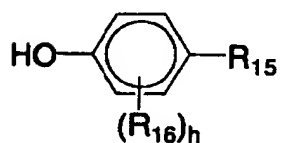
式〔S-2〕

式〔S-3〕 $(\text{Ar}-\text{COO})_g \text{R}_7$ 式〔S-4〕 $(\text{R}_8-\text{COO})_f \text{R}_9$ 式〔S-5〕 $\text{R}_{10}-(\text{COO}-\text{R}_{11})_g$

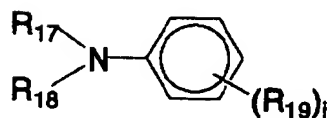
式〔S-6〕



式〔S-7〕



式〔S-8〕

式〔S-9〕 $\text{R}_{20}-\text{S}(\text{O})_j-\text{R}_{21}$

【0 1 4 4】

前記式〔S-1〕において、 R_{30} 、 R_{31} 及び R_{32} は、各々独立に、脂肪族基

又はアリール基を表す。また、 a 、 b 及び c は、各々独立に、0又は1を表す。

【0145】

前記式〔S-2〕において、 R_{33} 及び R_{34} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。

R^{35} は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。

d は、0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R_{35} は、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0146】

前記式〔S-3〕において、 A_r は、アリール基を表す。 e は、1～6の整数を表す。 R_{36} は、 e 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0147】

前記式〔S-4〕において、 R_{37} は、脂肪族基を表す。 f は、1～6の整数を表す。 R_{38} は、 f 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0148】

前記式〔S-5〕において、 g は、2～6の整数を表す。 R_{39} は、 g 個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表す。 R_{40} は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0149】

前記式〔S-6〕において、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は、 $-CO-$ 又は SO_2- を表す。 R_{41} と R_{42} と、又は、 R_{42} と R_{43} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0150】

前記式〔S-7〕において、 R_{44} は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。

R_{45} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。

h は、0～3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R_{45} は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0 1 5 1】

前記式〔S-8〕において、 R_{46} 及び R_{47} は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R_{48} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 i は、0～4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R_{48} は、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0 1 5 2】

前記式〔S-9〕において、 R_{49} 及び R_{50} は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は、1又は2を表す。

【0 1 5 3】

前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_{30} \sim R_{35}$ 、 R_{37} 、 $R_{40} \sim R_{50}$ が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0 1 5 4】

前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_{30} \sim R_{35}$ 、 R_{37} 、 $R_{40} \sim R_{50}$ が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0 1 5 5】

前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_{30} \sim R_{35}$ 、 R_{37} 、 $R_{40} \sim R_{50}$ がア

リール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【 0 1 5 6 】

前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、 R_{36} 、 R_{38} 又は R_{39} が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【 0 1 5 7 】

次に、本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について説明する。

【 0 1 5 8 】

前記式〔S-1〕において、 R_{30} 、 R_{31} 及び R_{32} は、炭素原子数（以下C数と略す）3～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシクル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。

a、b及びcは、それぞれ独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

【 0 1 5 9 】

前記式〔S-2〕において、 R_{33} 及び R_{34} は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5

， 5-トリメチルシクロヘキシル、 1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記R₁ について挙げたアリール基、 4-*t*-ブチルフェニル、 4-*t*-オクチルフェニル、 1, 3, 5-トリメチルフェニル、 2, 4, -ジ-*t*-ブチルフェニル、 2, 4, -ジ-*t*-ペンチルフェニル）である。

R₃₅は、ハロゲン原子（好ましくはC₁）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、*n*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、*p*-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。

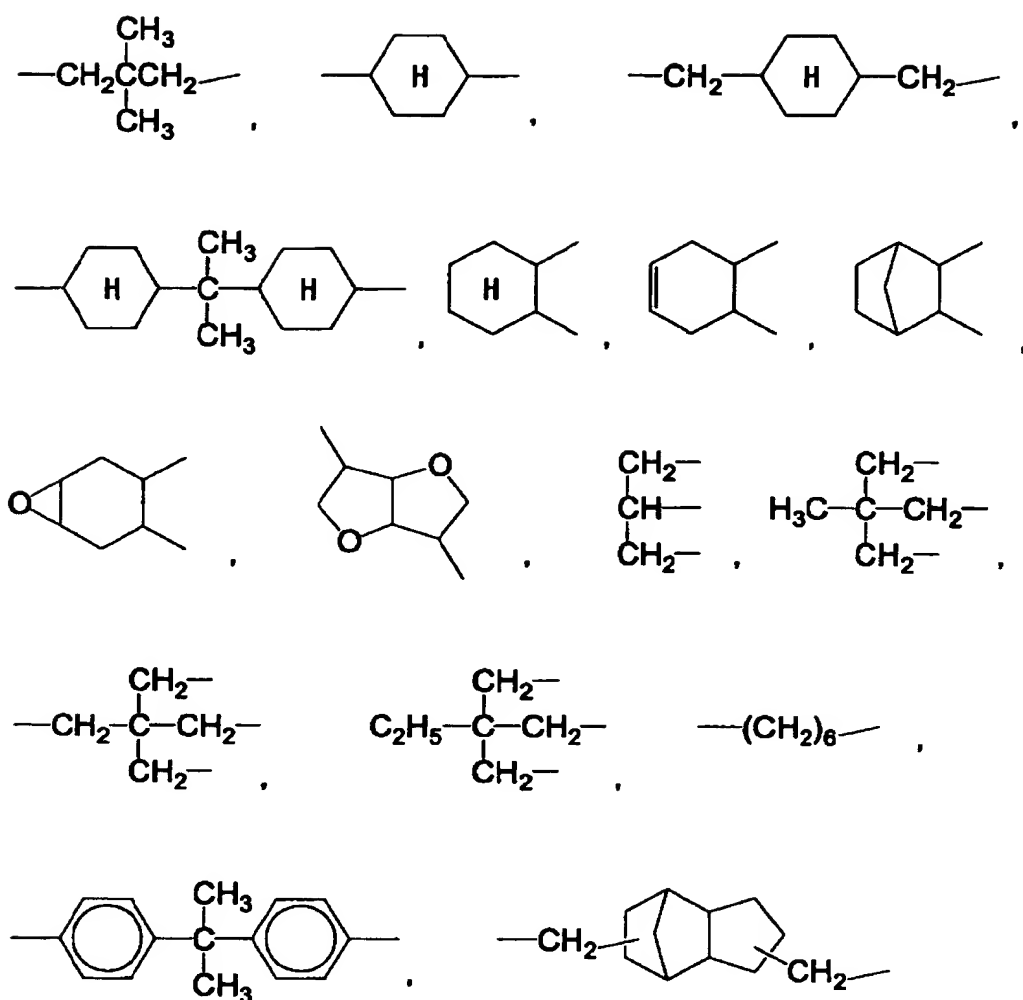
d は、0又は1である。

【0160】

前記式〔S-3〕において、A_rは、C数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-*n*-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、bは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R₃₆は、e 価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば前記R₃₃について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、-(CH₂)₂-、更に以下の基、

【0161】

【化 3 2】

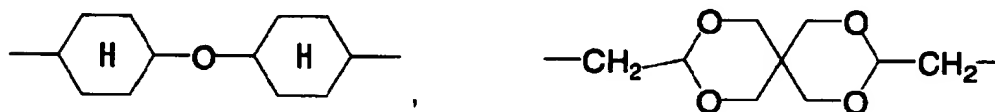


【0162】

又は、e 価の炭素原子数 4 ～ 24（好ましくは 4 ～ 18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、更に以下の基が挙げられる。

【0163】

【化 3 3】



【0164】

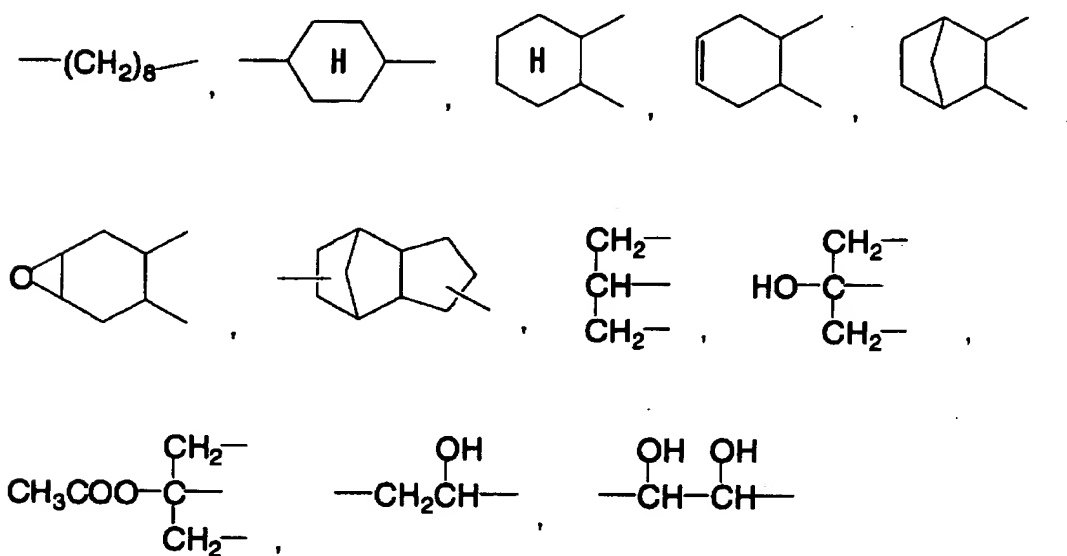
前記式〔S-4〕において、 R_{37} は、C数3～24（好ましくは3～17）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8,9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、 f は、1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R_{38} は、 f 価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又は c 価の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記 R_{36} について挙げた基）である。

【0165】

前記式〔S-5〕において、 g は、2～4（好ましくは2又は3）であり、 R_{39} は、 g 価の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、更に以下の基が挙げられる。

【0166】

【化34】



【0167】

R_{40} は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記 R_{33} について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0168】

前記式〔S-6〕において、 R_{41} は、C数3～20の脂肪族基〔例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル、4-*t*-オクチルフェノキシメチル、3-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)又はC数6～24(好ましくは6～18)のアリール基(例えば前記Arについて挙げたアリール基)である。

R_{42} 及び R_{43} は、C数3～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばイソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル)又はC数6～18(好ましくは6～15)のアリール基(例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル)である。

R_{42} と R_{43} とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 R_{41} と R_{42} とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。

Xは、-CO-又はSO₂を表し、-CO-が好ましい。

【0169】

前記式〔S-7〕において、 R_{44} は、C数3～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばイソプロピル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、*t*-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数5～24(好ましくは5～17)のアルコキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル)C数3～24(好ましくは3～18)のアルキルスルホニル基(例えばn-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル)、C数6～30(好ましくは6～24)のアリールスルホニル基(例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6～32(好ましくは6～24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル)又はシアノ基である。

【0170】

R_{45} は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数3～24（好ましくは3～18）のアルキル基（例えば前記 R_{44} について挙げたアルキル基）、C数5～17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-tert-ブチルフェノキシ、p-tert-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは1～2の整数である。

【0171】

前記式〔S-8〕において、 R_{46} 及び R_{47} は、前記 R_{42} 及び R_{43} と同じであり、 R_{48} は前記 R_{45} と同じである。

【0172】

前記式〔S-9〕において、 R_{49} 及び R_{50} は、前記 R_{30} 、 R_{31} 及び R_{32} と同じである。jは1又は2を表し、1が好ましい。

【0173】

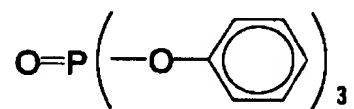
以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例（前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81）を示す。

【0174】

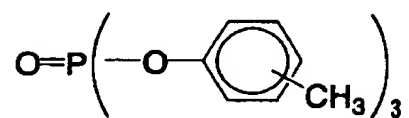
【化 3 5】

式〔S-1〕で表される化合物

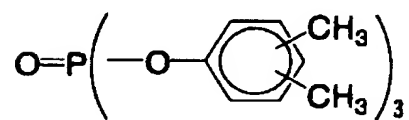
S-1



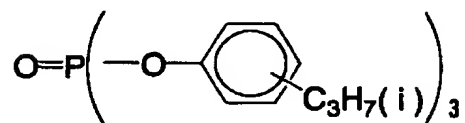
S-2



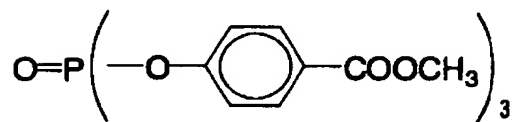
S-3



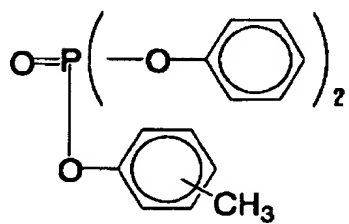
S-4



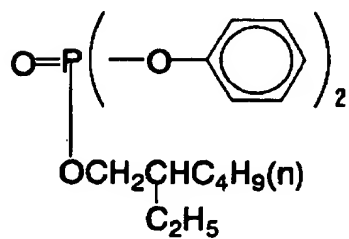
S-5



S-6

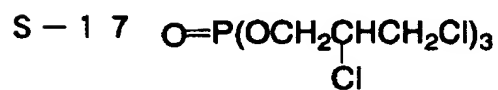
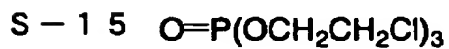
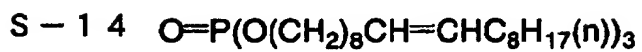
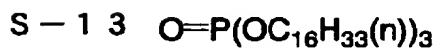
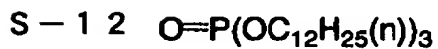
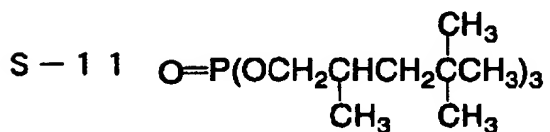
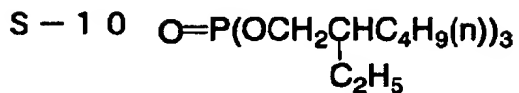


S-7



【0 1 7 5】

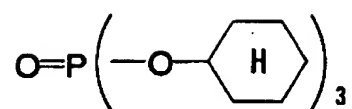
【化 3 6】



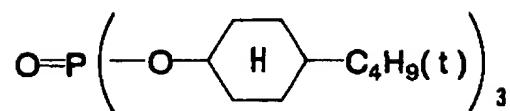
【 0 1 7 6】

【化 3 7】

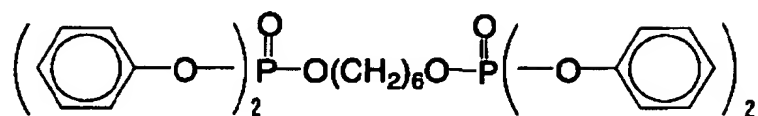
S - 1 8



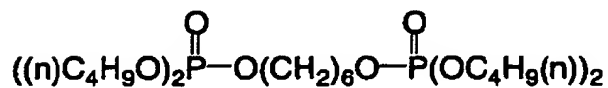
S - 1 9



S - 2 0



S - 2 1



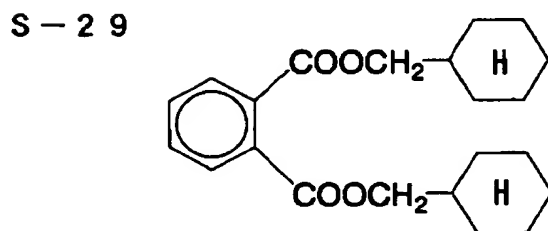
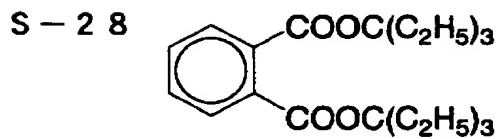
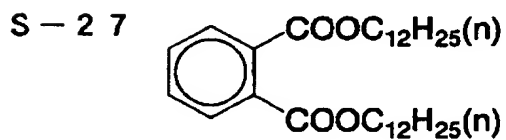
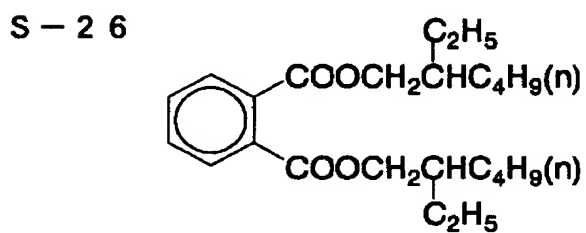
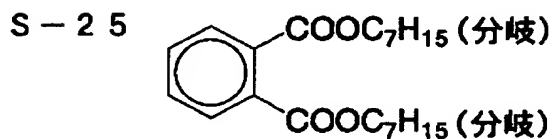
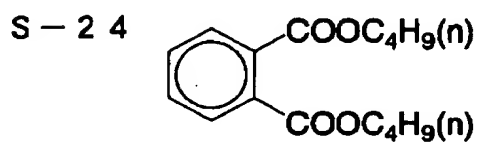
S - 2 2 $((\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$

S - 2 3 $(\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_8\text{H}_{17}(\text{n}))_2$

【 0 1 7 7】

【化 3 8】

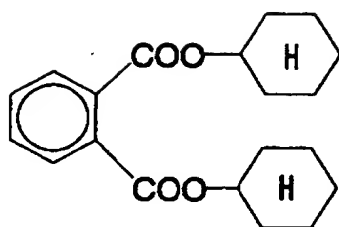
式〔S-2〕で表される化合物



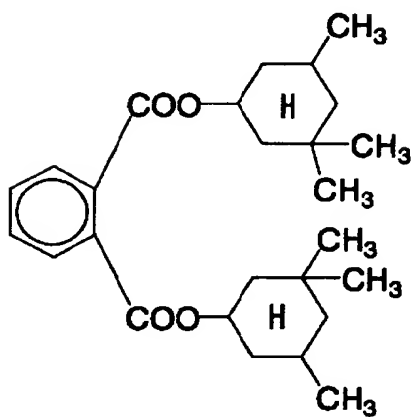
【0 1 7 8】

【化 3 9】

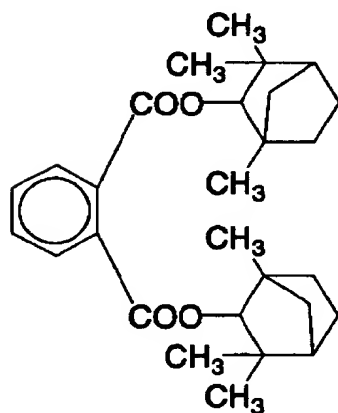
S - 3 0



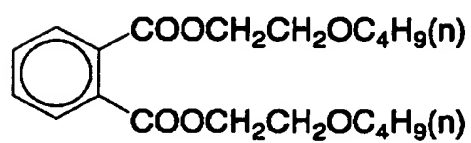
S - 3 1



S - 3 2



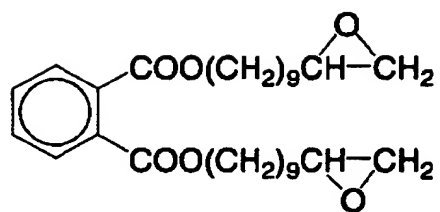
S - 3 3



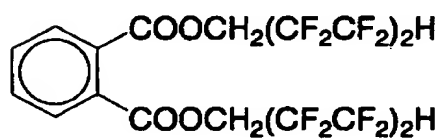
【 0 1 7 9】

【化 4 0】

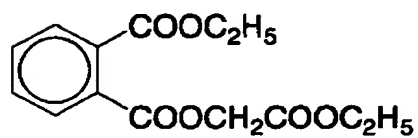
S - 3 4



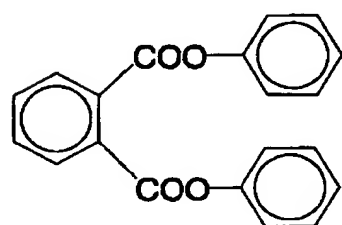
S - 3 5



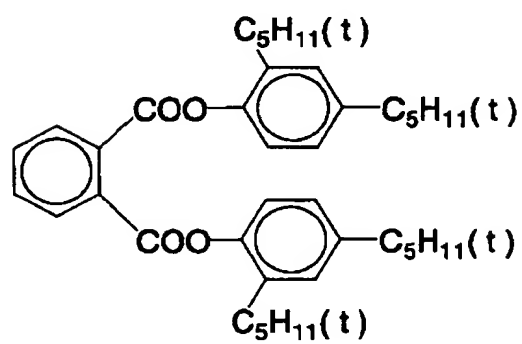
S - 3 6



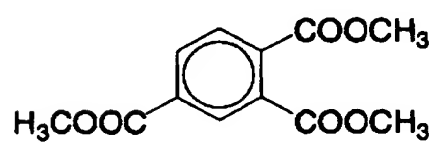
S - 3 7



S - 3 8



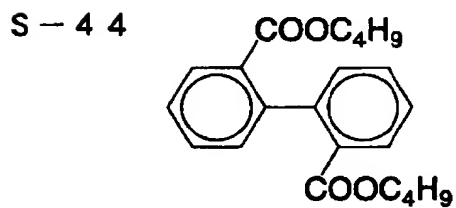
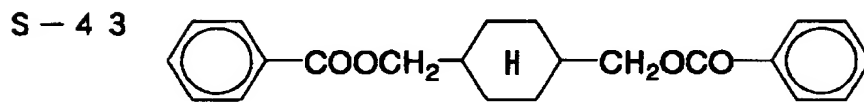
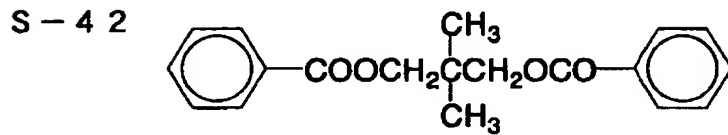
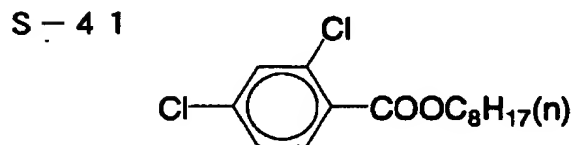
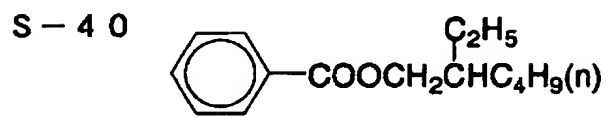
S - 3 9



【0 1 8 0】

【化 4 1】

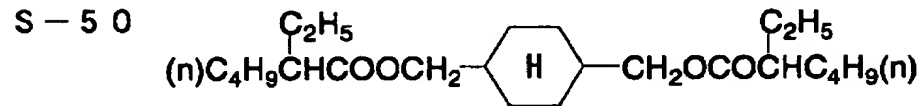
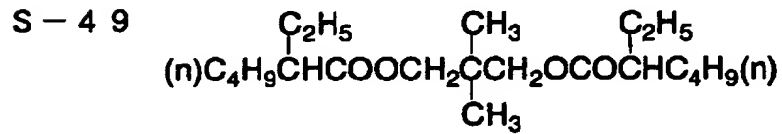
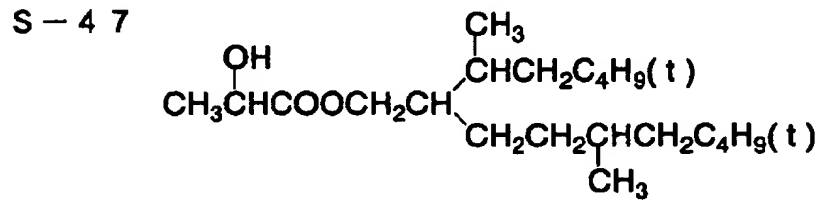
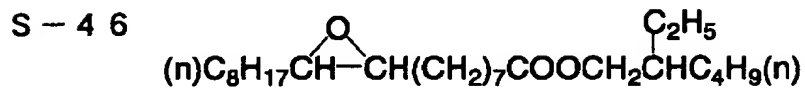
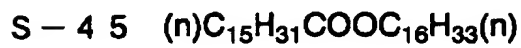
式 (S-3) で表される化合物



【0 1 8 1】

【化 4 2】

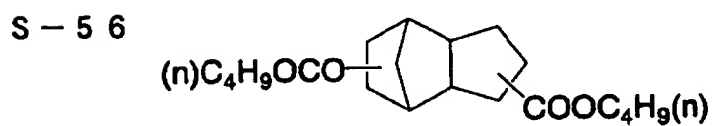
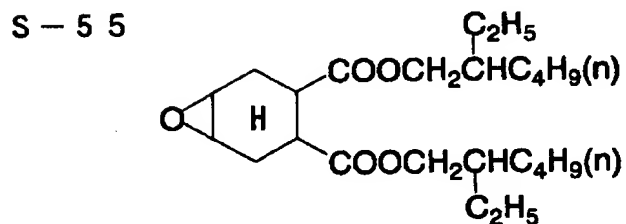
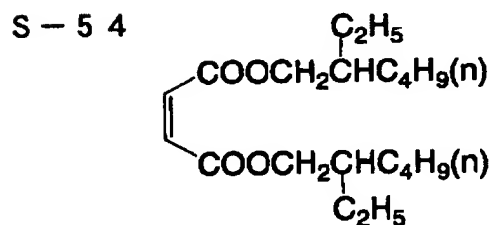
式〔S-4〕で表される化合物



【0 1 8 2】

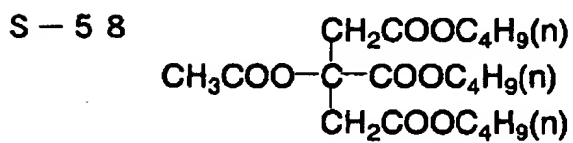
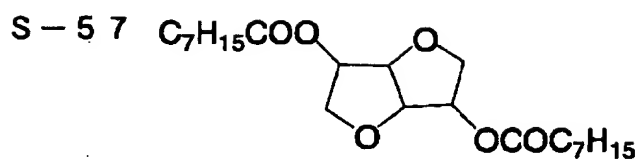
【化 4 3】

式〔S-5〕で表される化合物

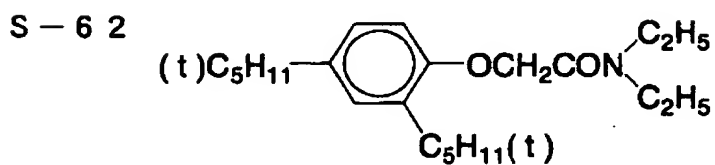
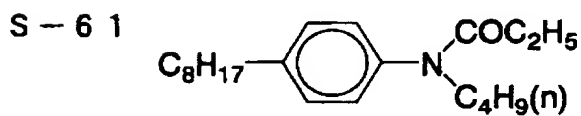
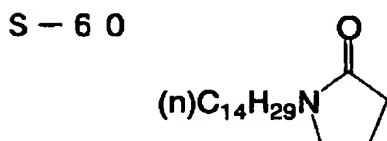
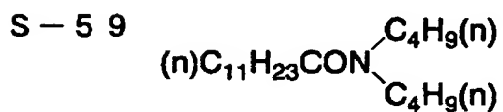


【0 1 8 3】

【化 4 4】



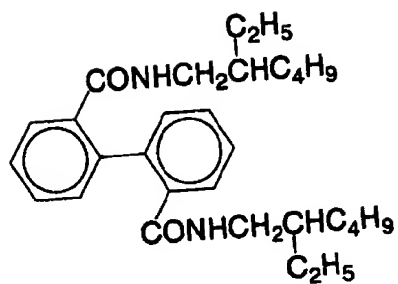
式〔S-6〕で表される化合物



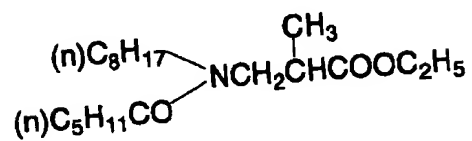
【0 1 8 4】

【化 45】

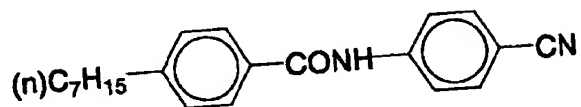
S-63



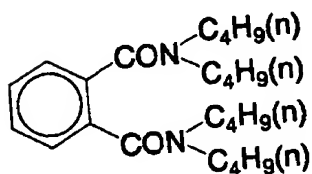
S-64



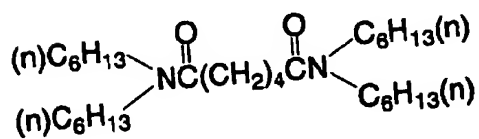
S-65



S-66



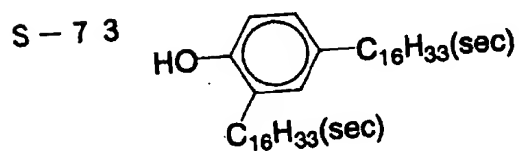
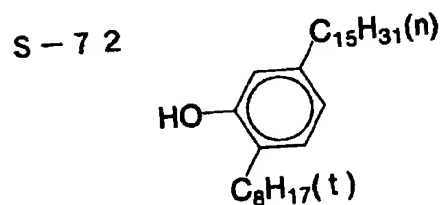
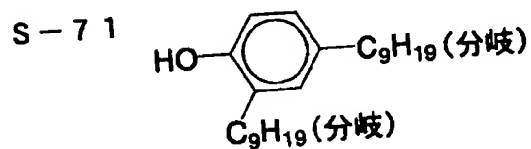
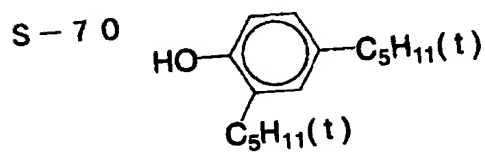
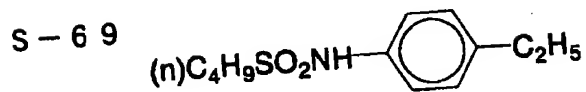
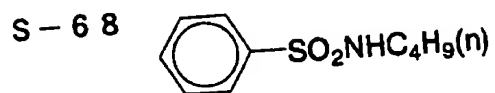
S-67



【0185】

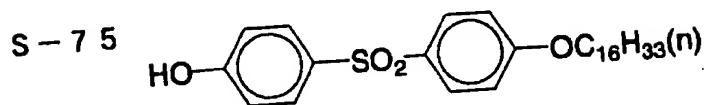
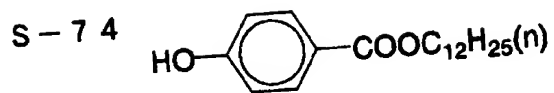
【化 4 6】

式〔S-7〕で表される化合物

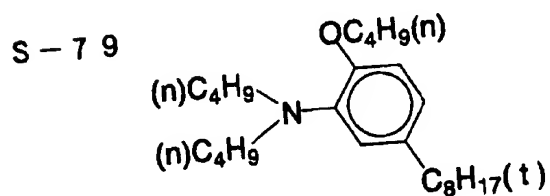
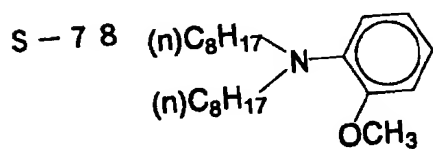
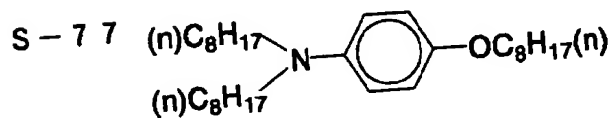
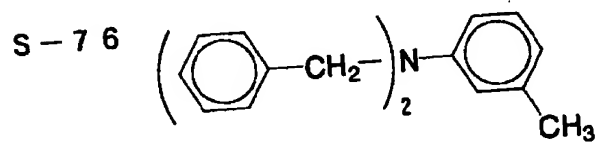


【0 1 8 6】

【化 47】



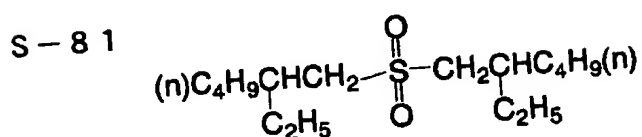
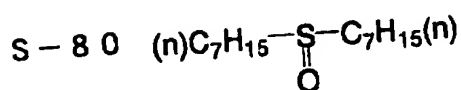
式〔S-8〕で表される化合物



【0187】

【化 48】

式〔S-9〕で表される化合物



【0188】

これらの高沸点有機溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙げられる。

【0189】

前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び／又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同

第 2 8 6, 2 5 3 A 号、同第 2 8 9, 8 2 0 A 号、同第 3 0 9, 1 5 8 A 号、同第 3 0 9, 1 5 9 A 号、同第 3 0 9, 1 6 0 A 号、同第 5 0 9, 3 1 1 A 号、同第 5 1 0, 5 7 6 A 号、東独特許第 1 4 7, 0 0 9 号、同第 1 5 7, 1 4 7 号、同第 1 5 9, 5 7 3 号、同第 2 2 5, 2 4 0 A 号、英国特許第 2, 0 9 1, 1 2 4 A 号、特開昭 4 8 - 4 7 3 3 5 号、同 5 0 - 2 6 5 3 0 号、同 5 1 - 2 5 1 3 3 号、同 5 1 - 2 6 0 3 6 号、同 5 1 - 2 7 9 2 1 号、同 5 1 - 2 7 9 2 2 号、同 5 1 - 1 4 9 0 2 8 号、同 5 2 - 4 6 8 1 6 号、同 5 3 - 1 5 2 0 号、同 5 3 - 1 5 2 1 号、同 5 3 - 1 5 1 2 7 号、同 5 3 - 1 4 6 6 2 2 号、同 5 4 - 9 1 3 2 5 号、同 5 4 - 1 0 6 2 2 8 号、同 5 4 - 1 1 8 2 4 6 号、同 5 5 - 5 9 4 6 4 号、同 5 6 - 6 4 3 3 3 号、同 5 6 - 8 1 8 3 6 号、同 5 9 - 2 0 4 0 4 1 号、同 6 1 - 8 4 6 4 1 号、同 6 2 - 1 1 8 3 4 5 号、同 6 2 - 2 4 7 3 6 4 号、同 6 3 - 1 6 7 3 5 7 号、同 6 3 - 2 1 4 7 4 4 号、同 6 3 - 3 0 1 9 4 1 号、同 6 4 - 9 4 5 2 号、同 6 4 - 9 4 5 4 号、同 6 4 - 6 8 7 4 5 号、特開平 1 - 1 0 1 5 4 3 号、同 1 - 1 0 2 4 5 4 号、同 2 - 7 9 2 号、同 2 - 4 2 3 9 号、同 2 - 4 3 5 4 1 号、同 4 - 2 9 2 3 7 号、同 4 - 3 0 1 6 5 号、同 4 - 2 3 2 9 4 6 号、同 4 - 3 4 6 3 3 8 号等に記載されている。

【 0 1 9 0 】

本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点 1 5 0 °C 以下（通常、約 3 0 °C 以上）の有機溶媒であり、例えば、エステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好適に挙げられる。

【 0 1 9 1 】

前記乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油溶性染料を溶かした油相を、前記

水系媒体による水相中に分散し、該油相の微少油滴（前記分散粒子）を形成することにより行われる。

前記油相の微少油滴（前記分散粒子）の形成には、前記水相中に前記油相を添加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【 0 1 9 2 】

前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【 0 1 9 3 】

前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社)、また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭 5 9 - 1 5 7, 6 3 6 号の第 (37) ~ (38) 頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年) 記載のものも好適に挙げられる。

【 0 1 9 4 】

本発明においては、これらの界面活性剤と共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することができる。

前記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこ

これらの共重合体、また、多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に挙げられる。

【 0 1 9 5 】

前記乳化分散により、前記油溶性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェット記録方法により画像を形成した際の色純度や濃度を高めるには、前記染料分散物における分散粒子の平均粒子サイズを小さくすることが必須であり、体積平均粒子サイズで 1 0 0 n m 以下が好ましく、1 ~ 5 0 n m がより好ましい。

【 0 1 9 6 】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによって、インクジェット用インクの吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクジェット用インクにした時にインク 1 μ l 中において、5 μ m 以上の粒子を 1 0 個以下、1 μ m 以上の粒子を 1 0 0 0 個以下に抑えることが好ましい。

【 0 1 9 7 】

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

前記染料分散液における分散粒子の平均粒子サイズを小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることができる。

【 0 1 9 8 】

前記乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーを特に好ましい。

【 0 1 9 9 】

前記高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等が挙げられる。

【 0 2 0 0 】

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。

この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）が挙げられる。

【 0 2 0 1 】

前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上（500bar以上）が好ましく、60MPa以上（600bar以上）がより好ましく、180MPa以上（1800bar以上）が更に好ましい。

本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【 0 2 0 2 】

前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。

前記低沸点溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【 0 2 0 3 】

(インクジェット用インク)

本発明の着色組成物は、各種分野に使用することができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインク組成物として好適である。

以下に説明する本発明のインクジェット用インクに、特に好適に使用することができる。

【 0 2 0 4 】

本発明のインクジェット用インクは、本発明の着色組成物を含有してなり、さらに、必要に応じて、適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

【 0 2 0 5 】

前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥する事による目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,3-ヘキサトリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げらる。これらの内グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。又、これらは、一種単独で用いてもよいし、二種以上併用して用いてもよい。これ

らの乾燥防止剤は、インク中に 1 0 ～ 5 0 質量部含有することが好ましい。

【 0 2 0 6 】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1，2－ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に、1 0 ～ 3 0 質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない範囲で添加される。

【 0 2 0 7 】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭 5 8 - 1 8 5 6 7 7 号公報、同 6 1 - 1 9 0 5 3 7 号公報、特開平 2 - 7 8 2 号公報、同 5 - 1 9 7 0 7 5 号公報、同 9 - 3 4 0 5 7 号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 4 6 - 2 7 8 4 号公報、特開平 5 - 1 9 4 4 8 3 号公報、米国特許第 3 2 1 4 4 6 3 号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭 4 8 - 3 0 4 9 2 号公報、同 5 6 - 2 1 1 4 1 号公報、特開平 1 0 - 8 8 1 0 6 号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平 4 - 2 9 8 5 0 3 号公報、同 8 - 5 3 4 2 7 号公報、同 8 - 2 3 9 3 6 8 号公報、同 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号公報、特表平 8 - 5 0 1 2 9 1 号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャー No. 2 4 2 3 9 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【 0 2 0 8 】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。

前記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0209】

前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0210】

前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0211】

前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

【0212】

前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等などが挙げられる。

【0213】

なお、インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性の向上の点で、6

～10が好ましく、7～10がより好ましい。

前記インクジェット用インクの表面張力としては、20～60 mN/mが好ましく、25～45 mN/mがより好ましい。

前記インクジェット用インクの粘度としては、30 mPa・s以下が好ましく、20 mPa・s以下がより好ましい。

【0214】

(インクジェット記録方法)

本発明のインクジェット用インクは、以下の本発明のインクジェット記録方法に好適に用いられる。

前記インクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行う。なお、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0215】

－受像材料－

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0216】

本発明においては、前記受像材料の中でも、受像層を支持体上に有してなる記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0217】

前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤

、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであってもよい。

前記支持体の厚みとしては、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度であり、その坪量としては、 $10 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0218】

前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。

前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化处理を行ってもよい。

【0219】

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0220】

前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。

前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。

これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好ましく、多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積の大きな合成非晶質シリカ等が、特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られ

る含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【 0 2 2 1 】

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

これらの水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【 0 2 2 2 】

前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの外に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【 0 2 2 3 】

前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

前記ポリマー媒染剤については、特開昭 4 8 - 2 8 3 2 5 号、同 5 4 - 7 4 4 3 0 号、同 5 4 - 1 2 4 7 2 6 号、同 5 5 - 2 2 7 6 6 号、同 5 5 - 1 4 2 3 3 9 号、同 6 0 - 2 3 8 5 0 号、同 6 0 - 2 3 8 5 1 号、同 6 0 - 2 3 8 5 2 号、同 6 0 - 2 3 8 5 3 号、同 6 0 - 5 7 8 3 6 号、同 6 0 - 6 0 6 4 3 号、同 6 0 - 1 1 8 8 3 4 号、同 6 0 - 1 2 2 9 4 0 号、同 6 0 - 1 2 2 9 4 1 号、同 6 0 - 1 2 2 9 4 2 号、同 6 0 - 2 3 5 1 3 4 号、特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号の各公報、米国特許 2 4 8 4 4 3 0 号、同 2 5 4 8 5 6 4 号、同 3 1 4 8 0 6 1 号、同 3 3 0 9 6 9 0 号、同 4 1 1 5 1 2 4 号、同 4 1 2 4 3 8 6 号、同 4 1 9 3 8 0 0 号、同 4 2 7 3 8 5 3 号、同 4 2 8 2 3 0 5 号、同 4 4 5 0 2 2 4 号の各明細書に記載がある。特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号公報の 2 1 2 ~ 2 1 5 頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤

を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【 0 2 2 4 】

前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し 1 ～ 1 5 質量%が好ましく、特に 3 ～ 1 0 質量%であることが好ましい。

【 0 2 2 5 】

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【 0 2 2 6 】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭 6 2 - 1 7 3 4 6 3 号、同 6 2 - 1 8 3 4 5 7 号の各公報に記載がある。

前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭 5 7 - 9 0 5 3 号（第 8 ～ 1 7 欄）、特開昭 6 1 - 2 0 9 9 4 号、同 6 2 - 1 3 5 8 2 6 号の各公報に記載がある。

【 0 2 2 7 】

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【 0 2 2 8 】

前記受像層の厚みとしては、10～50 μ m が好ましく、20～40 μ m がより好ましい。

【0229】

前記受像材料には、バックコート層を設けることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0230】

前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0231】

前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0232】

前記バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0233】

前記受像材料における構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。

前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭 6 2 - 2 4 5 2 5 8 号、同 6 2 - 1 3 1 6 6 4 8 号、同 6 2 - 1 1 0 0 6 6 号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（4 0℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【 0 2 3 4 】

インクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。

なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【 0 2 3 5 】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに何ら限定されない。なお、以下において、特に断りがない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を表す。

【 0 2 3 6 】

（実施例 1）

－製造例 1 着色微粒子分散物（B-1）の調製－

イソプロピルアルコール 4 部、t e r t -ブタノール 6 部、油溶性ポリマー（P A - 1 4）（酸含量 2. 0 7 m m o l / g）1. 2 部、及び油溶性染料（D - 4）0. 8 部の混合液に、2 m o l / L 水酸化ナトリウムを末端解離性ビニルポ

リマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで加温し、その後攪拌しながら水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分15%の着色微粒子分散物を調製した。

以下、この着色微粒子分散物を表1に示す通り、「B-1」と称する。

【0237】

－製造例2 着色微粒子分散物（B-2）の調製－

酢酸エチル3部、シクロヘキサノン0.5部、油溶性ポリマー（PA-19）（酸含量0.69mmol/g）1.4部、油溶性染料（D-53）0.6部の混合液を調製した。一方、前記の末端解離性ビニルポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムと水15部、ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム0.2部の混合液を調製した。この2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。

以下、この着色微粒子分散物を表1に示す通り、「B-2」と称する。

【0238】

－製造例3～10－

製造例1と同様な方法で調製した着色微粒子分散物を、表1に示す通り、「B-3」～「B-8」と称し、製造例2と同様な方法で調製した着色微粒子分散物を「B-9」及び「B-10」と称する。

【0239】

－製造例11 着色微粒子分散物（B-11）の調製－

イソプロピルアルコール4部、t-ブタノール6部、油溶性ポリマー（PA-19 酸含有量0.69mmol/g）1.2部、油溶性染料（D-53）0.5部及び例示高沸点有機溶媒（S-2）0.30部の混合液に、末端解離性ビニルポリマーの酸が中和される量の2mol/Lの水酸化ナトリウムを、徐々に加えた後、80℃まで昇温させ、攪拌しながら水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分24%の着色微粒子分散物を調製した。

以下、この着色微粒子分散物を表1に示す通り、「B-11」と称する。

【0240】

－製造例 1 2 着色微粒子分散物 (B - 1 2) の調製－

イソプロパノール 4 部、*t*-ブタノール 6 部、油溶性ポリマー (PC - 1 0 酸含有量 0. 0 8 m m o l / g) 1. 2 部、油溶性染料 (D - 5 3) 0. 4 部及び例示高沸点有機溶媒 (S - 2 4) 0. 4 部の混合液に、2 m o l / L 水酸化ナトリウムを末端解離性ビニルポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、8 0 ℃まで昇温させ、攪拌しながら水 3 0 部を添加した。この液を減圧下 4 0 ℃で濃縮し、固形分 2 4 % の着色微粒子分散物を調製した。

以下、この着色微粒子分散物を、表 1 に示す通り、「B - 1 2」と称する。

【 0 2 4 1 】

【表 1】

分散物 No.	油溶性ポリマー (1)	分子量 Mn	融含量 mmol/g	染料 (2)	(1) : (2)	固形分 重量%	粒子径 nm
B-1	PA-14	12500	2.07	D-4	6:4	15	63
B-2	PA-19	24000	0.69	D-53	7:3	20	43
B-3	PA-22	23000	1.39	D-2	7:3	20	77
B-4	PA-26	18000	1.74	D-5	6:4	15	51
B-5	PA-19	24000	0.69	D-16	6:4	15	48
B-6	PA-36	52000	0.48	D-17	6:4	15	59
B-7	PC-10	16000	0.08	D-26	6:4	15	71
B-8	PC-10	16000	0.08	D-96	7:3	20	70
B-9	PA-26	18000	1.74	D-4	7:3	20	66
B-10	PA-28	31000	1.74	D-53	7:3	20	53
B-11	PA-19	24000	0.69	D-53	*1)	24	58
B-12	PC-10	16000	0.08	D-53	*2)	30	57
B-13	PA-19	24000	0.69	H-2	6:4	15	60

*1) (1) : (2) : (S-2) = 12 : 5 : 3

*2) (1) : (2) : (S-2) : (S-24) = 3 : 1 : 0.5 : 0.5

【0242】

なお、表中の粒径は、体積平均径を示す（マイクロトラック U P A 1 5 0 ; 日機装（株）社製で測定）。

【 0 2 4 3 】

－試料 1 の作製－

前記の製造例 1 で調製した着色微粒子分散物（B - 1）4 2 部に、ジエチレングリコール 8 部、グリセリン 8 部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5 部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム 0. 5 部、ジ（2 - エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム 0. 5 部、及びイオン交換水 3 6 部を混合し、0. 4 5 μ m のフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクの試料 1 を作製した。

【 0 2 4 4 】

－試料 2 ～ 1 2 の作製－

前記の試料 1 の作製において、前記着色微粒子分散物（B - 1）を、前記製造例 2 ～ 1 2 で調製した着色微粒子分散物に代えた以外は、前記の実施例 1 と同様な方法で、インクジェット用インクの試料 2 ～ 1 2 を作製した。

【 0 2 4 5 】

－試料 1 3 の作製－

油溶性染料（D - 5 3）4. 5 4 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 5. 6 8 g を例示高沸点有機溶媒（S - 4）5. 4 5 g、油溶性ポリマー（P A - 1 9 酸含有量 0. 6 9 m m o l / g）1 3. 6 g、及び酢酸エチル 5 0 m l 中に 7 0 $^{\circ}$ C にて溶解させた。溶解させる途中で油溶性ポリマーの酸が中和される量の 2 m o l / L 水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この液に 5 0 0 m l の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。

次に、この粗微粒子分散物をマイクロフルイダイザー（M I C R O F L U I D E X I N C）にて 6 0 0 b a r の圧力で 5 回通過させることで微粒子化を行なった。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行なった。こうして得られた油溶性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 1 4 0 g、グリセリン 5 0 g、S U R F Y N O L 4 6

5 (Air Products & Chemicals 社) 7 g、脱イオン水 900 ml を添加してインクジェット用インクの試料 13 を作製した。

【0246】

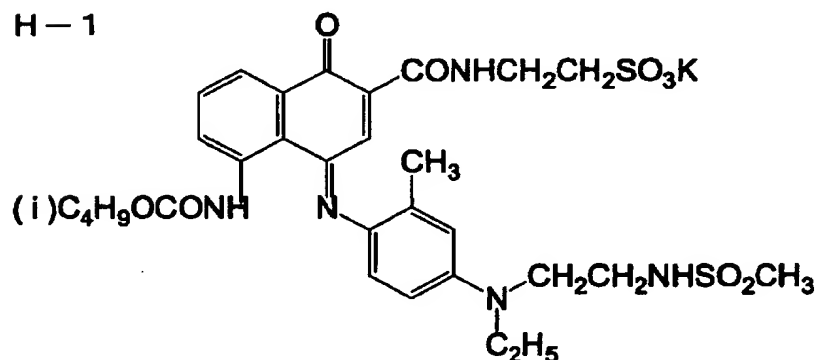
—比較試料 1 の作製—

下記比較染料（H-1）6部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水65部を混合し、0.2 μ mのフィルターによって濾過しインクジェット用インクの比較試料1を作製した。

【 0 2 4 7 】

【化 4 9】

H-1



【 0 2 4 8 】

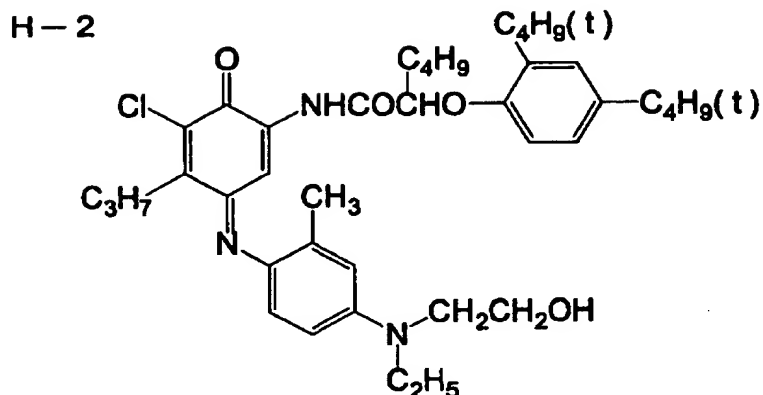
—比較試料 2 の作製—

下記油溶性染料（H-2）を用いて、製造例1と類似の方法で着色微粒子分散物（B-13）を調製した。

次に、前記試料 1 の作製と同様な方法で、前記着色微粒子分散物 (B-1) を (B-13) に代えて、インクジェット用インクの比較試料 2 を作製した。

【 0 2 4 9 】

【化 5 0】



【 0 2 5 0】

－画像記録及び評価－

以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行い、その結果を表2に示した。

なお、表2において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（E P S O N（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で、評価したものである。

【 0 2 5 1】

a) 色調

記録した画像を観察し、A（良好）、B（不良）として、二段階で評価した。

【 0 2 5 2】

b) 紙依存性

前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【 0 2 5 3】

c) 耐水性

前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅

かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【 0 2 5 4 】

d) 耐光性

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I 6 5）を用いて、キセノン光（8 5 0 0 0 1 x）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X - R i t e 3 1 0 T R）を用いて測定し、染料残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1. 5及び2. 0の3点で測定した。

何れの濃度でも染料残存率が7 0 %以上の場合をA、1又は2点が7 0 %未満をB、全ての濃度で7 0 %未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【 0 2 5 5 】

【表 2】

試料 No.	着色微粒子分散物	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
試料 1	B-1	A	A	A	A	本発明
試料 2	B-2	A	A	A	A	本発明
試料 3	B-3	A	A	A	A	本発明
試料 4	B-4	A	A	A	A	本発明
試料 5	B-5	A	A	A	A	本発明
試料 6	B-6	A	A	A	A	本発明
試料 7	B-7	A	A	A	A	本発明
試料 8	B-8	A	A	A	A	本発明
試料 9	B-9	A	A	A	A	本発明
試料 10	B-10	A	A	A	A	本発明
試料 11	B-11	A	A	A	A	本発明
試料 12	B-12	A	A	A	A	本発明
試料 13	—	A	A	A	A	本発明
比較試料 1	—	A	B	B	B	比較例
比較試料 2	B-13	B	B	B	B	比較例

【0256】

表 2 から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、粒径が小さく

、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていることが確認された。

【 0 2 5 7 】

(実施例 2)

実施例 1 の試料 2 と同様な作製方法で、油溶性染料 D-11、D-12、D-22、D-23、D-37、D-38、D-43、D-44、D-46、D-48、D-54、D-56、D-58、D-60、D-62、D-75、D-76、D-100 について、評価した結果、実施例 1 と同様な結果が得られた。

【 0 2 5 8 】

(実施例 3)

ー試料 101 の作製ー

油溶性染料 (D-53) 4.54 X g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 5.68 g を、例示高沸点有機溶媒 (S-2) 3.41 g、例示高沸点有機溶媒 (S-11) 5.68 g 及び酢酸エチル 50 ml 中に 70℃ にて溶解させた。

この溶液中に 500 ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDE X INC) にて 600 bar の圧力で 5 回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 140 g、グリセリン 50 g、SURFYNOL 465 (Air Products & Chemicals 社) 7 g、脱イオン水 900 ml を添加してインクジェット用インクの試料 101 を作製した。

【 0 2 5 9 】

ー試料 102～109 の作製ー

試料 101 の油溶性染料 (D-53) を表-3 の油溶性染料に変更した以外は試料 101 と同様に、試料 102～109 を作製した。

【 0 2 6 0 】

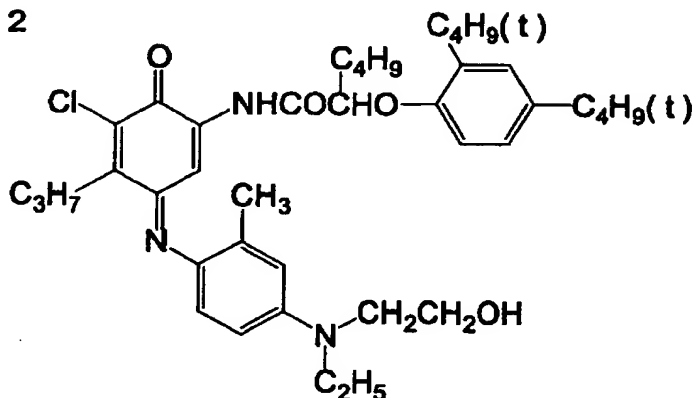
－比較試料 1 1 0 の作製－

試料 1 0 1 の油溶性染料（D－5 3）を、下記化合物（H－2）に変更した以外は試料 1 0 1 と同様に、比較試料 1 1 0 を作製した。

【0 2 6 1】

【化 5 1】

H－2



【0 2 6 2】

こうして得られた試料 1 0 1 ～試料 1 1 0 の乳化分散インクの体積平均粒子サイズを、マイクロトラック U P A（日機装株式会社）を用いて測定した。

この結果を表 3 に示す。

【0 2 6 3】

次にインク試料 1 0 1 ～1 1 0 及び比較試料を、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【0 2 6 4】

【表 3】

試料番号	油性染料	粒径 (nm)	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
EPSON ライト シアン	—	—	A	B	B	比較例
試料 101	D-53	48	A	A	A	本発明
試料 102	D-16	63	A	A	A	本発明
試料 103	D-17	71	A	A	A	本発明
試料 104	D-22	66	A	A	A	本発明
試料 105	D-4	72	A	A	A	本発明
試料 106	D-60	80	A	A	A	本発明
試料 107	D-61	101	A	A	A	本発明
試料 108	D-74	91	A	A	A	本発明
試料 109	D-75	52	A	A	A	本発明
試料 101	H-2	78	B	B	B	比較例

【0265】

表3から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであることが確認され

た。

【 0 2 6 6 】

(実施例 4)

実施例 2 で作製したインクを、インクジェットプリンター B J - F 8 5 0 (C A N O N 社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙 G P - 3 0 1 に画像をプリントし、実施例 2 と同様な評価を行ったところ、実施例 2 と同様な結果が得られた。

【 0 2 6 7 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、前記従来のインクにおける欠点を解消し、耐水性、耐光性、保存安定性、色再現性、記録濃度、記録画質等に優れ、紙依存性なく記録し得る着色組成物、該着色組成物を含むインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

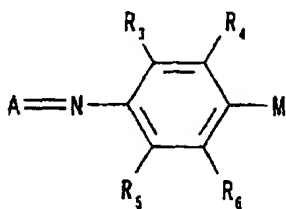
【要約】

【課題】 耐水性、耐光性、保存安定性、色再現性、記録濃度、記録画質等に優れ、紙依存性なく記録し得る着色組成物を提供する。

【解決手段】 式（I）で表される染料を含む着色組成物である。式（I）で表される油溶性染料が水性媒体中に分散されてなる態様、高沸点有機溶媒に溶解した式（I）で表される油溶性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む態様、式（I）で表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む態様、などが好ましい。

【化 1】

一般式（I）



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社